

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316834

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

(51)Int.Cl.

C23C 18/31
C23C 18/50
H01L 21/288
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-134183

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 28.04.2000

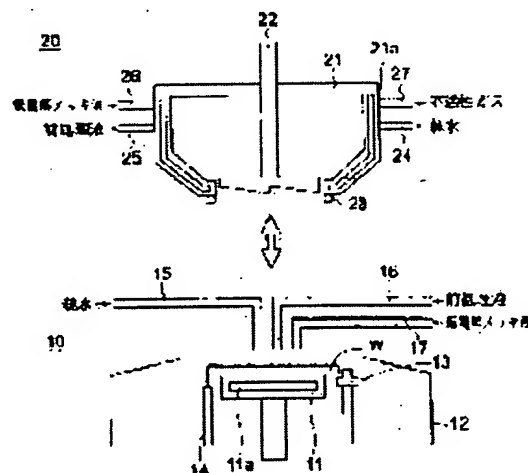
(72)Inventor : SEGAWA YUJI
YUBI HIROSHI
SUZUKI MASATOSHI
WATANABE KATSUMI
HAGIWARA NORIO

(54) APPARATUS FOR ELECTROLESS PLATING AND METHOD FOR FORMING CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for an electroless plating capable of suppressing a change of a plating liquid with time and carrying out electroless plating homogeneously and accurately, and provide a method for forming a conductive film.

SOLUTION: The apparatus for the electroless plating is composed of the upper apparatus 20 and the lower apparatus 10. The lower apparatus 10 is composed of a rotatable spin table 11 with a semiconductor wafer W, a heater 11a and pipe arrangements 15, 16 and 17 which supply (a) pure water, (a) a pre-treating liquid and an electroless plating liquid, respectively on the wafer. The upper apparatus 20 is composed of a plating cup 21, a heater 21a, a stirrer 22, pipe arrangements 24, 25, 26 and 27 which supply the pure water, the pre-treating liquid and the electroless plating liquid and an inert gas, respectively in the plating cup 21, and a sealing material 23.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Said plating bath which is installed as it is electroless deposition equipment which forms the electric conduction film and the plated field of a plated object expects the inside of a plating bath by electroless deposition processing, and separates a plated field from an external ambient atmosphere at least, Electroless deposition equipment which has a plating liquid supply means of said plated object to supply plating liquid to said plated field at least, and a gas supply means to supply the gas which contains inert gas or ammonia gas at least in said plating bath.

[Claim 2] Electroless deposition equipment according to claim 1 which has a movable attachment component for said plated object further in the direction which holds said plated object and counters said plating bath.

[Claim 3] Said plating bath is electroless deposition equipment [movable in the direction which counters the plated field of a plated object] according to claim 1.

[Claim 4] Electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a pretreatment liquid supply means to supply pretreatment liquid to said plated field of said plated object at least, supplies pretreatment liquid from the pretreatment liquid supply means concerned before said electroless deposition, and pretreats said plated object.

[Claim 5] Electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a penetrant remover supply means to supply a penetrant remover to said plated field of said plated object at least.

[Claim 6] Electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a churning means to agitate said plating liquid in said plating bath.

[Claim 7] Said inert gas is electroless deposition equipment according to claim 1 which is gas which contains nitrogen at least.

[Claim 8] Electroless deposition equipment according to claim 1 with which the temperature control of said gas is carried out to 20 degrees C - 95 degrees C.

[Claim 9] Said attachment component is electroless deposition equipment according to claim 2 which has further a heating means to heat said plated object.

[Claim 10] Said plating bath is electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a heating means to heat said gas in said plating bath.

[Claim 11] Electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a plating liquid recovery means to collect said plating liquid.

[Claim 12] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 1 which contains at least the 1st metallic material which supplies the principal component of said electric conduction film, a complexing agent, a reducing agent, and pH regulator.

[Claim 13] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 12 which contains further the 2nd metallic material which supplies the component which raises the barrier ability of said electric conduction film.

[Claim 14] Said complexing agent is electroless deposition equipment containing the 2nd complexing agent which promotes dipolar ion type the 1st complexing agent and a plating reaction according to claim 12.

[Claim 15] Said plating liquid supply means is electroless deposition equipment according to claim 12 which has a 1st solution supply means to supply the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said reducing agent at least.

[Claim 16] Said plating liquid supply means is electroless deposition equipment according to claim 13 which has a 1st solution supply means to supply the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said 2nd metallic material at least, and a 3rd solution supply means to supply the 3rd solution which contains said

reducing agent at least.

[Claim 17] Said plating liquid supply means is electroless deposition equipment according to claim 13 which has a 1st solution supply means to supply the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said 2nd metallic material and said reducing agent at least.

[Claim 18] Said 1st metallic material is electroless deposition equipment containing the compound which contains cobalt or nickel at least according to claim 12.

[Claim 19] Said 1st metallic material is electroless deposition equipment containing a cobalt chloride or a nickel chloride according to claim 18.

[Claim 20] Said 2nd metallic material is electroless deposition equipment containing the compound which contains a tungsten or molybdenum at least according to claim 13.

[Claim 21] Said 2nd metallic material is electroless deposition equipment containing the ammonium salt of a tungstic acid or a molybdic acid according to claim 20.

[Claim 22] Said 1st complexing agent is electroless deposition equipment according to claim 14 which contains amino acid at least.

[Claim 23] Said 2nd complexing agent is electroless deposition equipment according to claim 14 which contains an organic acid at least.

[Claim 24] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 12 with which pH is adjusted to 7-12.

[Claim 25] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 13 with which pH is adjusted to 8-12.

[Claim 26] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 12 with which temperature is adjusted to 20-95 degrees C.

[Claim 27] Said plating liquid is electroless deposition equipment according to claim 18 with which temperature is adjusted to 50-95 degrees C.

[Claim 28] Said 1st metallic material is electroless deposition equipment containing the compound which contains copper at least according to claim 12.

[Claim 29] the liquid to said plated field of said unnecessary plating liquid which remained in said plating bath when said plated object and said plating bath were separated after electroless deposition termination and said plating liquid on said plated field was removed -- the electroless deposition equipment according to claim 1 which has further a cutoff means to prevent whom.

[Claim 30] The process which is the approach of forming the electric conduction film, installs it by electroless deposition processing as expects the plated field of a plated object to the inside of a plating bath, and separates the plated field concerned from an external ambient atmosphere at least, The gas supply process which supplies the gas which contains inert gas or ammonia gas at least in said plating bath, The formation approach of the electric conduction film which forms the electric conduction film by electroless deposition processing while it has the plating liquid supply process of said plated object which supplies plating liquid to said plated field at least and the inside of said plating bath is filled up with said gas.

[Claim 31] The formation approach of the electric conduction film according to claim 30 which supplies the plating liquid which contains at least the 1st metallic material which supplies the principal component of said electric conduction film, a complexing agent, a reducing agent, and pH regulator in said plating liquid supply process.

[Claim 32] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid which contains further the 2nd metallic material which supplies the component which raises barrier ability to said electric conduction film in said plating liquid supply process.

[Claim 33] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid which contains the 1st dipolar ion type complexing agent and the 2nd complexing agent which promotes a plating reaction as said complexing agent.

[Claim 34] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies separately the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and the 2nd solution which contains said reducing agent at least in said plating liquid supply process.

[Claim 35] The formation approach of the electric conduction film according to claim 32 which supplies separately the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, the 2nd solution which contains said 2nd metallic material at least, and the 3rd solution which contains said reducing agent at least in said plating liquid supply process.

[Claim 36] The formation approach of the electric conduction film according to claim 32 which supplies

separately the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and the 2nd solution which contains said 2nd metallic material and said reducing agent at least in said plating liquid supply process.

[Claim 37] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid which contains the compound which contains cobalt or nickel at least as said 1st metallic material.

[Claim 38] The formation approach of the electric conduction film according to claim 37 which supplies the plating liquid containing a cobalt chloride or a nickel chloride as said 1st metallic material.

[Claim 39] The formation approach of the electric conduction film according to claim 32 which supplies the plating liquid which contains the compound which contains a tungsten or molybdenum at least as said 2nd metallic material.

[Claim 40] The formation approach of the electric conduction film according to claim 39 which supplies the plating liquid containing the ammonium salt of a tungstic acid or a molybdic acid as said 2nd metallic material.

[Claim 41] The formation approach of the electric conduction film according to claim 33 which supplies the plating liquid containing amino acid as said 1st complexing agent.

[Claim 42] The formation approach of the electric conduction film according to claim 33 which supplies the plating liquid containing an organic acid as said 2nd complexing agent.

[Claim 43] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid with which pH is adjusted to 7-12 in said plating liquid supply process.

[Claim 44] The formation approach of the electric conduction film according to claim 32 which supplies the plating liquid with which pH is adjusted to 8-12 in said plating liquid supply process.

[Claim 45] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid with which temperature is adjusted to 20-95 degrees C in said plating liquid supply process.

[Claim 46] The formation approach of the electric conduction film according to claim 37 which supplies the plating liquid with which temperature is adjusted to 50-95 degrees C in said plating liquid supply process.

[Claim 47] The formation approach of the electric conduction film according to claim 31 which supplies the plating liquid which contains the compound which contains copper at least as said 1st metallic material.

[Claim 48] the liquid to said plated field of said unnecessary plating liquid which remained in said plating bath by separating said plated object and said plating bath after electroless deposition termination, having further the process which removes said plating liquid on said plated field, and establishing a cutoff means between said plated objects and said plating baths -- the formation approach of the electric conduction film according to claim 30 which prevents whom.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the formation approach of the electroless deposition equipment for forming the conductive layer which has barrier metal ability about the formation approach of electroless deposition equipment and the electric conduction film, and the electric conduction film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an ingredient of detailed wiring of the semiconductor device which forms an integrated circuit at high density and is obtained, aluminum or its alloy has been widely used on a semiconductor wafer. However, in order to raise the working speed of a semiconductor device further, it is necessary to use ingredients, such as copper with more low specific resistance, and silver, as an ingredient of the above-mentioned wiring. Especially copper has specific resistance as low as 1.8 microhm-cm, and to the top advantageous to improvement in the speed of a semiconductor device, since it is high in an about single figure compared with an aluminum system alloy, electromigration resistance is attracting attention as a next-generation ingredient.

[0003] However, it is easy to diffuse copper into insulating ingredients, such as silicon oxide, and has the description that a diffusion rate is also quick. So, in using copper as a wiring material, the barrier metal layer which prevents copper diffusion is formed in the boundary section of copper and an insulating ingredient, and it usually corresponds to it. As for the ingredient used as the above-mentioned barrier metal layer, a tantalum, tantalum nitride, titanium, titanium nitride, a tungsten, or a nitriding tungsten is used.

[0004] the above-mentioned barrier metal layer -- the former -- for example, PVD(s) (Physical Vapor Deposition), such as sputtering, -- law or CVD (Chemical Vapor Deposition) -- it formed by law etc. -- izing however, a semiconductor device -- detailed-izing -- and it integrates highly -- alike -- following -- the wiring Ruhr -- the same -- 0.13 micrometers or less -- detailed -- Although interlayer insulation films, such as silicon oxide which covers a component as the height of a semiconductor device furthermore becomes high, are thick-film-ized inclinations Since the opening area of a connection hole (the trench, contact hole, and beer hall which connect between components and between multilayer interconnections electrically) is narrowed rather The aspect ratio of a connection hole had turned into five or more high aspect ratios, when the barrier metal layer was formed with PVD or a CVD method under such a situation, coverage worsened and it was very difficult to form membranes even on the wall surface of a connection hole at homogeneity. Moreover, in a CVD method, a material cost is very expensive and the problem that it is not yet practical also has it.

[0005] In order to solve the above-mentioned problem, the technique which forms the CoWP layer used as a barrier metal layer in a U.S. Pat. No. 5695810 number official report by the electroless deposition method is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach given in the above-mentioned U.S. Pat. No. 5695810 number official report, since it is easy to produce precipitate of a hydroxide, Co ion under CoWP electroless deposition has the problem that LIFE (life) of plating liquid is very short. Moreover, it is always necessary to manage pH of plating liquid so that the tungstic acid contained in plating liquid may not deposit. Furthermore, although the Dip method with which electroless deposition is usually immersed in a plating bath in a plated object is held, application of a Dip method is difficult for the electroless deposition liquid for CoWP from the problem of LIFE of the above-mentioned plating liquid etc., and there is a technical problem also in instrumentation.

[0007] This invention is made in view of the above-mentioned problem, and this invention controls aging of plating liquid and aims at offering the formation approach of the electroless deposition equipment which

performs electroless deposition with a precision sufficient to homogeneity, and the electric conduction film.
[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the electroless deposition equipment of this invention Said plating bath which is installed as it is electroless deposition equipment which forms the electric conduction film and the plated field of a plated object expects the inside of a plating bath by electroless deposition processing, and separates a plated field from an external ambient atmosphere at least, It has a plating liquid supply means of said plated object to supply plating liquid to said plated field at least, and a gas supply means to supply the gas which contains inert gas or ammonia gas at least in said plating bath.

[0009] Suitably, the electroless deposition equipment of this invention holds said plated object, and has a movable attachment component for said plated object further in the direction which counters said plating bath. Moreover, said plating bath is [0010]. [movable in the direction which counters the plated field of a plated object] Moreover, it has further a pretreatment liquid supply means to supply pretreatment liquid to said plated field of said plated object at least, and before said electroless deposition, pretreatment liquid is supplied from the pretreatment liquid supply means concerned, and said plated object is pretreated. Moreover, it has further a penetrant remover supply means to supply a penetrant remover to said plated field of said plated object at least.

[0011] Suitably, it has further a churning means to agitate said plating liquid in said plating bath. For example, said inert gas is gas which contains nitrogen at least, and the temperature control of said gas is carried out to 20 degrees C - 95 degrees C.

[0012] Suitably, said attachment component has further a heating means to heat said plated object. Moreover, said plating bath has further suitably a heating means to heat said gas in said plating bath.

[0013] Moreover, for example, it has further a plating liquid recovery means to collect said plating liquid.

[0014] Said plating liquid contains at least the 1st metallic material which supplies the principal component of said electric conduction film, a complexing agent, a reducing agent, and pH regulator. Furthermore, the 2nd metallic material which supplies the component which raises the barrier ability of said electric conduction film may be contained further.

[0015] The electroless deposition equipment of this invention has suitably a 1st solution supply means to supply the 1st solution with which said plating liquid supply means contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said reducing agent at least. Moreover, said plating liquid supply means has suitably a 1st solution supply means to supply the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said 2nd metallic material at least, and a 3rd solution supply means to supply the 3rd solution which contains said reducing agent at least. Or the electroless deposition equipment of this invention has suitably a 1st solution supply means to supply the 1st solution with which said plating liquid supply means contains said 1st metallic material and said complexing agent at least, and a 2nd solution supply means to supply the 2nd solution which contains said 2nd metallic material and said reducing agent at least.

[0016] For example, said complexing agent contains the 2nd complexing agent which promotes dipolar ion type the 1st complexing agent and a plating reaction. Moreover, for example, said 1st metallic material contains compounds which contain cobalt or nickel at least, such as a cobalt chloride or a nickel chloride. Or for example, said 1st metallic material contains the compound which contains copper at least. Moreover, for example, said 2nd metallic material contains compounds which contain a tungsten or molybdenum at least, such as ammonium salt of a tungstic acid or a molybdic acid. Moreover, for example, said 1st complexing agent contains amino acid at least, and said 2nd complexing agent contains an organic acid at least. Moreover, for example, when, as for said plating liquid, pH contains 7-12, or the 2nd metallic material, pH is adjusted to 8-12. Furthermore, for example, the temperature of plating liquid is adjusted to 20-95 degrees C, and when using said plating liquid with which said 1st metallic material contains the compound which contains cobalt or nickel at least, temperature is adjusted to 50-95 degrees C.

[0017] moreover, the liquid to said plated field of said unnecessary plating liquid which remained in said plating bath when said plated object and said plating bath were separated after electroless deposition termination and said plating liquid on said plated field was removed -- it is desirable to have further a cutoff means to prevent whom.

[0018] As the plated field of a plated object expects the inside of a plating bath, it is installed, and the inside of the plating bath concerned separated from the external ambient atmosphere in the plated field at least is made to fill up with the electroless deposition equipment of above-mentioned this invention by gas, such as inert gas, such as nitrogen gas, or ammonia gas, first. Next, plating liquid is supplied to the plated field of a plated object,

and a plated field is plated while a churning means maintains the plating liquid concerned at homogeneity. At this time, a maintenance means and the heating means of a plating bath are operated if needed, and a plated field and gas are heated to constant temperature. In addition, reduction of LIFE of the plating liquid by the reduction reaction with a reducing agent is prevented by taking means by which a reducing agent and the 2nd metallic material supply the chelate solution of the 1st metallic material independently.

[0019] According to the electroless deposition equipment of above-mentioned this invention, since oxidation of plating liquid, precipitate of the pH decrease of plating liquid and the hydroxide of Co ion, etc. can be prevented, it can plate with your making it filled up with inert gas, such as nitrogen heated by the plating bath, to homogeneity by the ability preventing fluctuation of the plating rate by aging of plating liquid. Moreover, washing and pretreatment before and behind electroless deposition can be performed without moving a plated object, and it can use properly according to the class of plating of washing of a plated field, pretreatment, etc., without making pretreatment within a plating bath, electroless deposition, and a plating bath separate from a plated object, and separating from an external ambient atmosphere.

[0020] In order to attain the above-mentioned purpose, moreover, the formation approach of the electric conduction film of this invention The process which is the approach of forming the electric conduction film, installs it by electroless deposition processing as expects the plated field of a plated object to the inside of a plating bath, and separates the plated field concerned from an external ambient atmosphere at least, The gas supply process which supplies the gas which contains inert gas or ammonia gas at least in said plating bath, It has the plating liquid supply process of said plated object which supplies plating liquid to said plated field at least, and the electric conduction film is formed by electroless deposition processing, filling up the inside of said plating bath with said gas.

[0021] In said plating liquid supply process, the plating liquid which contains at least the 1st metallic material which supplies the principal component of said electric conduction film, a complexing agent, a reducing agent, and pH regulator is supplied. Moreover, the plating liquid which contains further the 2nd metallic material which supplies the component which raises barrier ability to said electric conduction film can also be supplied.

[0022] For example, the plating liquid which contains the 1st dipolar ion type complexing agent and the 2nd complexing agent which promotes a plating reaction as said complexing agent is supplied.

[0023] The formation approach of the electric conduction film of this invention supplies separately suitably the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least in said plating liquid supply process, and the 2nd solution which contains said reducing agent at least. Moreover, the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least in said plating liquid supply process, the 2nd solution which contains said 2nd metallic material at least, and the 3rd solution which contains said reducing agent at least are supplied separately suitably. Or the 1st solution which contains said 1st metallic material and said complexing agent at least in said plating liquid supply process, and the 2nd solution which contains said 2nd metallic material and said reducing agent at least are supplied separately suitably.

[0024] For example, after performing washing processing of the plated field of a plated object, and pretreatment, a plated field is separated from an external ambient atmosphere with a plating bath, and the inside of the plating bath concerned is made to fill up with the formation approach of the electric conduction film of above-mentioned this invention by gas, such as inert gas, such as nitrogen gas, or ammonia gas. Next, plating liquid is supplied to the plated field of a plated object, and a plated field is plated. At this time, rate fluctuation of plating is prevented by adjusting plating liquid to constant temperature. In addition, reduction of LIFE of the plating liquid by the reduction reaction with a reducing agent is prevented by taking means by which a reducing agent and the 2nd metallic material supply the chelate solution of the 1st metallic material independently.

[0025] According to the formation approach of the electric conduction film of above-mentioned this invention, since precipitate of the hydroxide of metal ions, such as degradation by oxidization of the plating liquid by oxygen, and a pH decrease of plating liquid, cobalt, can be prevented, it can plate with your making it filled up with inert gas, such as nitrogen heated by the plating bath, etc. to homogeneity by the ability preventing fluctuation of the plating rate by aging of plating liquid.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of implementation of the formation approach of the electroless deposition equipment of this invention and the electric conduction film is explained with reference to a drawing.

[0027] Drawing 1 is the outline block diagram of the electroless deposition equipment of this operation gestalt. Electroless deposition equipment is divided roughly and consists of up equipment 20 and lower equipment 10. Lower equipment 10 holds semiconductor wafer W. The pivotable spin table 11, Heater 11a embedded in the spin table 11, and on Wafer W Pure water, pretreatment liquid, Drug solutions, such as electroless deposition

liquid. The piping 15, 16, and 17 supplied from a non-illustrated tank, respectively, And it consists of piping 14 which supplies the outside tub 12 which holds the superfluous drug solution with which it overflowed from Wafer W, and the penetrant remover which washes the rear face of Wafer W from a non-illustrated tank, a scrub member 13 which carries out the scrub of the rear face of a wafer. With above lower equipment 10, washing of the plated field of Wafer W, pretreatment, plating, etc. can be processed by spin spreading and paddle processing which are mentioned later.

[0028] Heater 21a by which up equipment 20 was embedded in the plating cup (plating bath) 21 and the plating cup 21, An agitator 22 and the piping 24, 25, 26, and 27 which supplies in the plating cup 21, respectively from pure water, pretreatment liquid, electroless deposition liquid, and the tank and bomb whose inert gas is not illustrated, It consists of seal members 23 which seal the contact section of the plating cup 21 and Wafer W at the time of forming the electroless deposition equipment of this invention.

[0029] The actuation in the case of plating on Wafer W is explained using above electroless deposition equipment. In the electroless deposition of this invention, two configurations can be taken as a configuration which performs electroless deposition. That is, they are the approach of plating by spin spreading or paddle processing only using lower equipment 10, and the approach of plating using the electroless deposition equipment 1 which combined the plating cup 21 and the spin table 11.

[0030] Drawing 2 is an outline block diagram at the time of forming electroless deposition equipment 1 with the plating cup 21 and a spin table 11. Make the above-mentioned plating cup 21 drive below using a motor etc., or a spin table 11 is made to drive upwards using a motor etc., the contact section of the plating cup 21 and Wafer W is sealed by the seal member 23, and electroless deposition equipment 1 is formed.

[0031] The actuation in the case of performing electroless deposition is explained using the electroless deposition equipment 1 shown in above-mentioned drawing 2. First, the spin table 11 shown in drawing 2 is filled up with nitrogen in the plating cup 21 through piping 27 from a non-illustrated bomb, where Wafer W is held. At this time, it is desirable to fill up the inside of the plating cup 21 with nitrogen, forming a non-illustrated exhaust pipe in the plating cup 21, and exhausting the gas in the plating cup 21. Moreover, the heat insulation effect of plating liquid also has nitrogen by making plating liquid into equivalent temperature. Next, plating liquid M is supplied in the plating cup 21 through piping 26 from a non-illustrated tank, rotating an agitator 22, if the inside of the plating cup 21 is enough filled up with nitrogen. Moreover, the heaters 11a and 21a embedded in the spin table 11 and the plating cup 21 are operated, respectively, and the nitrogen in Wafer W and the plating cup 21 is heated to predetermined temperature. Thereby, electroless deposition is performed and homogeneous good plating deposits on Wafer W by the temperature control at a churning operation of the plating liquid by the agitator 22, and Heaters 11a and 21a.

[0032] As shown in drawing 1 after plating termination, a spin table 11 is dropped and the plating liquid in the plating cup 21 is discharged in the outside tub 12. preparing a movable shutter between the plating cup 21 and semiconductor wafer W, and separating into it, although illustration has not been carried out at this time -- the liquid from the plating cup 21 -- it is desirable to prevent whom. By rotating a spin table 11 in this condition, the plating liquid adhering to the front face of Wafer W is dispersed according to that centrifugal force. Then, it washes by spraying pure water on the front face of Wafer W through piping 24 from a non-illustrated tank.

[0033] Next, how to carry out electroless deposition by paddle processing is explained using lower equipment 10. Drawing 3 is drawing for paddle processing (liquid peak) to explain the actuation in the case of plating with lower equipment 10. First, while it had been made [or] to stop as shown in drawing 3 (a), rotating a spin table 11, plating liquid is supplied on Wafer W from piping 17a. When the spin table 11 is rotating, piping 17a may be made to rock from the periphery of Wafer W to inner circumference, or from inner circumference to a periphery. Next, as shown in drawing 3 (b), rotation of a spin table 11 is stopped, for example, paddle processing (liquid peak) is performed for 1 - 2 minutes in the place where plating liquid M spread round the whole surface. Next, as shown in drawing 3 (c), a spin table 11 is rotated and plating liquid is shaken off according to the centrifugal force of the rotation. It can plate by repeating each process to above-mentioned drawing 3 (a) - (c) according to the need for each processing. The above-mentioned approach has the merit that the plating liquid to be used can be reduced compared with the Dip method which plates by making Wafer W immersed in a plating bath, and the spin spreading method which supplies plating liquid at any time while rotating a spin table.

[0034] In addition, when performing the above-mentioned approach, heater 11a embedded at the spin table 11 can maintain the temperature of the plating liquid under plating at predetermined temperature by adjusting the temperature of Wafer W. Furthermore, in order to prevent reduction of LIFE of plating liquid, it is desirable to hold plating liquid separately on two or more tanks, and to mix and supply before the supply point.

[0035] Drawing 4 is drawing having shown the supply approach of the electroless deposition liquid in the case of

performing electroless deposition using electroless deposition equipment 1. In drawing 4 (a), it is an example of a configuration in the case of holding separately on two or more tanks whose component contained in electroless deposition liquid is not illustrated, and supplying into the plating cup 21 separately from two or more piping 26a and 26b. If it holds mixing the component contained in electroless deposition liquid to the same tank, this supply approach is effective, when each component reacts mutually and LIFE of plating liquid becomes short, and in this case, as shown in drawing 4, each component will be separately supplied into the plating cup 21, it will mix with an agitator 22, and it will perform electroless deposition. In addition, supply of plating liquid M may be supplied in the plating cup 21, after holding each component of plating liquid M separately by two or more tanks and mixing before a supply nozzle.

[0036] In drawing 4 (b), it is an example at the time of circulating the plating liquid in the plating cup 21, and making it plating liquid always serve as a presentation of homogeneity by collecting the plating liquid in the plating cup 21 from piping 18, and returning to a tank 19 again, holding the component contained in electroless deposition liquid at predetermined temperature on a tank 19, and supplying into the plating cup 21 from piping 26. This supply approach has it, especially when plating liquid always needs to make that presentation homogeneity, in order for that presentation to carry out aging by the reaction. [effective]

[0037] By in addition, the thing for which plating is collected using piping 18, holding plating liquid on two or more tanks, and supplying into the plating cup 21 by separate piping combining drawing 4 (a) and drawing 4 (b) It is also possible to circulate the plating liquid in the plating cup 21, and to make it plating liquid always serve as a presentation of homogeneity, controlling aging within the tank 19 of plating liquid, and gathering the utilization ratio of plating liquid further. Moreover, it is also possible to dispose of the plating liquid which is possible also for collecting the plating liquid in the plating cup 21, and returning to the tank 19 after purification, and was collected as waste fluid by piping 18. Not only supply of plating liquid but the supply approach of the plating liquid to the above-mentioned plating cup 21 can be applied to the supply approach of the pretreatment liquid before electroless deposition.

[0038] According to the electroless deposition equipment of the operation gestalt of above-mentioned this invention, degradation or precipitate by drug solution oxidation in an oxygen ambient atmosphere etc. can be prevented because you make it filled up with the nitrogen heated in the plating cup 21. Moreover, when the fall of pH by volatilization of the ammonia gas in plating liquid can be prevented and cobalt is included in plating liquid, precipitate of the hydroxide of cobalt ion can be prevented. Moreover, plating can be performed by paddle processing or the cup processing from the plating cup 21 if needed. Moreover, it can carry out, without washing before and behind electroless deposition moving a wafer. Moreover, it can plate to homogeneity by the ability maintaining plating temperature by forming a heater in a plating cup and a spin table. Furthermore, since the spin table and the plating cup are installed in the vertical approach, a gilding machine with a small equipment area is realizable.

[0039] Next, the gestalt of implementation of the formation approach of the electric conduction film using the electroless deposition equipment of this invention is explained with reference to a drawing.

[0040] Drawing 5 is the sectional view of the semiconductor device which formed the electric conduction film by the formation approach of the electric conduction film concerning this operation gestalt. On the semiconductor substrate 30 in which the semiconductor device of an MOS transistor or others was formed, the 1st insulator layer 40 which consists of silicon oxide is formed, opening which reaches the semiconductor substrate 30 is formed in the 1st insulator layer 40, and the 1st wiring 50 which consists of conductive ingredients, such as copper, polish recon, or a tungsten, is formed. The 2nd etching stopper 44 which consists of the 2nd insulator layer 41 which consists of silicon oxide, the 1st etching stopper 42 which consists of silicon nitride, the 3rd insulator layer 43 which consists of silicon oxide, and silicon nitride carries out a laminating to the 1st insulator layer 40 and the upper layer of the 1st wiring 50, and is formed in them.

[0041] The slot for wiring (G1, G2) is formed in the 3rd above-mentioned insulator layer 43 and the above-mentioned 2nd etching stopper 44, and the contact hole C2 to which the 2nd insulator layer 41 and the 1st etching stopper 42 are penetrated, and the top face of the 1st wiring 50 is exposed further is opened for free passage and formed in the above-mentioned slot G1 for wiring. [in the contact hole C2 open for free passage, the slot G1 for wiring, and the slot G2 for wiring] Barrier metal layer 51a which consists of CoWP (cobalt tungsten alloy containing Lynn) etc. has covered the wall surface. Conductive layer 52a which consists of copper is embedded and formed in the interior, the contact plug P and the 2nd wiring W2 are formed in a contact hole C2 and the slot G1 for wiring, and 3rd wiring W3 is formed in the slot G2 for wiring, respectively. In the above-mentioned structure, the 2nd wiring W2 has composition connected to the 1st wiring 50 which is lower layer wiring through the contact plug P.

[0042] The formation approach of the above-mentioned electric conduction film is explained with reference to a

drawing. first, the semi-conductor substrate 30 top which formed the semiconductor device (un-illustrating) of an MOS transistor or others as shown in drawing 6 (a) -- for example, CVD (Chemical Vapor Deposition) -- silicon oxide is made to deposit by law etc. and the 1st insulator layer 40 is formed. Next, opening which reaches the semi-conductor substrate 30 is formed in the 1st insulator layer 40, conductive ingredients, such as copper, polish recon, or a tungsten, are embedded, and the 1st wiring 50 is formed.

[0043] Next, as shown in drawing 6 (b), silicon oxide is made to deposit on the 1st insulator layer 40 and the upper layer of the 1st wiring 50 with a CVD method, the 2nd insulator layer 41 is formed, further, silicon nitride is made to deposit on the upper layer with a CVD method, and the 1st etching stopper 42 is formed in it.

[0044] Next, as shown in drawing 6 (c), according to a photolithography process, patterning formation of the resist film R1 which carries out opening is carried out, RIE (reactive ion etching) etc. is etched into the pattern of a contact hole by using the resist film R1 as a mask, and the pattern opening C1 to which the top face of the 1st insulator layer 41 is exposed to the 1st etching stopper 42 is formed in the upper layer of the 1st etching stopper 42.

[0045] Next, as shown in drawing 7 (a), silicon oxide is made to deposit on the inside of the pattern opening C1, and the upper layer of the 1st etching stopper 42 with a CVD method, the 3rd insulator layer 43 is formed, further, silicon nitride is made to deposit on the upper layer with a CVD method, and the 2nd etching stopper 44 is formed in it.

[0046] Next, as shown in drawing 7 (b), patterning formation of the resist film R2 which carries out opening to the pattern of the slot for wiring at the upper layer of the 2nd etching stopper 44 is carried out according to a photolithography process. Next, by using the resist film R2 as a mask, RIE etc. is etched, pattern processing of the 2nd etching stopper 44 is carried out, further, RIE of the conditions which can carry out etching removal of the 2nd insulator layer 43 alternatively to the 1st etching stopper 42 etc. is etched, and the slot for wiring (G1, G2) is formed in the 3rd insulator layer 43 and the 2nd etching stopper 44. At this time, by using the 1st etching stopper 42 as a mask, etching removal also of the 1st insulator layer 41 of pattern opening C1 field is carried out, and the contact hole C2 to which the top face of the 1st wiring 50 is exposed is opened for free passage and formed in the slot G1 for wiring by arranging the pattern opening C1 formed at the above-mentioned 1st etching stopper 42 in the field used as the slot for wiring (G1, G2).

[0047] Next, as shown in drawing 8 (a), the internal surface of a contact hole C2 and the slot for wiring (G1, G2) is covered, and the barrier metal layer 51 which consists of CoWP (cobalt tungsten alloy containing Lynn) is formed in the whole surface as electric conduction film by electroless deposition processing concerning this invention. Activation (catalyst-izing) processing can be performed according to the process which needs to use the high metal of catalyst nature, such as palladium, and needs to perform activation (catalyst-izing) processing as pretreatment of electroless deposition in formation of the above-mentioned barrier metal layer 51 here on a plated front face (electric conduction film front faces, such as insulator layer front faces, such as silicon oxide, and copper, polish recon, or a tungsten), for example, is shown below.

[0048] Process 1: pure-water washing (pure-water rinse) -- it installs in the spin table 11 showing the above-mentioned wafer W in drawing 1 first, and pure water is supplied to a wafer W front face from piping 15, pure-water washing is performed, and spin desiccation after washing is performed. In addition, the heated warm water is sufficient as pure water, and it is also possible to perform ultrasonic pure-water washing.

[0049] Process 2: Perform the following pretreatments on pretreatment, next the spin table 11 shown in drawing 1. In addition, each process is performed the spin coat which supplies a drug solution at any time while making the wafer W front face on a spin table 11 rotate a spin table 11, and by forming the paddle processing which will be made to suspend a spin table and will carry out the liquid peak if a drug solution spreads, or electroless deposition equipment 1, and especially the approach is not limited.

(1) hydrophilization **** -- first, on a plated front face (silicon oxide, silicon nitride, exposure front face of the 1st wiring), a drug solution is supplied, oxidize it, introduce a hydroxyl group (- OH radical) into a front face, and carry out hydrophilization of the plated front face. What is necessary is for the drug solution concerned just to be able to carry out hydrophilization processing of ozone water, a sulfuric acid and hydrogen-peroxide liquid, a hypochlorous acid, ammonia and hydrogen-peroxide liquid, permanganic acid ammonium, etc.

(2) Perform the same processing as a pure-water rinse, next a process 1, and wash a wafer front face.

(3) Supply coupling agents, such as silane (titanium) coupling processing next a silane coupling agent, or a titanium coupling agent, to a plated field, and carry out covalent bond of the above-mentioned hydroxyl group and the above-mentioned coupling agent. Thereby, the palladium colloid for catalysts of degree process can carry out coordinate bond to the above-mentioned coupling agent, and can heighten the adhesive strength (adhesion force) of a plated front face and the palladium colloid for catalysts.

- (4) Perform the same processing as a pure-water rinse, next a process 1, and wash a wafer front face.
- (5) Supply the drug solution containing catalyst metals, such as catalyst-ized processing, next palladium colloid protected by tin chloride, to a plated field, carry out coordinate bond of the tin atom of tin chloride to a coupling agent, and combine the above-mentioned catalyst metal with a plated front face. If the above-mentioned drug solution is carried out, they are Catalyst9F of SHIPURE, and Enthone-OMI, for example. The Enplate Activator444 grade of a shrine can be used.
- (6) Perform the same processing as a pure-water rinse, next a process 1, and wash a wafer front face.
- (7) Accelerator19 of for example, SHIPURE and Accelerator240 grade are supplied to activation, next a plated field, exfoliate tin chloride from the palladium colloid protected by the above-mentioned tin chloride, expose palladium (catalyst metal), and carry out activation. The copper returned on this exposed palladium will deposit.

- (8) Perform the same processing as a pure-water rinse, next a process 1, and wash a wafer front face.
- (9) Rotate spin desiccation, next a spin table 11, and disperse the drug solution on a wafer according to a centrifugal force (spin desiccation). In addition, it is not necessary to necessarily perform the above-mentioned process altogether, and hydrophilization processing of (1), the pure-water rinse of (2), the pure-water rinse of (4), catalyst-ized processing of (5), etc. can be omitted by the case.

[0050] Process 3: As it is the barrier metal electroless deposition above, using the electroless deposition equipment 1 shown in drawing 2, supply the electroless deposition liquid shown below to a wafer W front face, and form the barrier metal layer 51 of uniform thickness all over a plated front face, after carrying out activation of the plated front face. For example, each presentation of the plating liquid in the case of forming barrier metal by CoP (cobalt containing Lynn), NiP (nickel containing Lynn), CoWP (cobalt tungsten alloy containing Lynn), NiWP (nickel tungsten alloy containing Lynn), CoMoP (cobalt molybdenum alloy containing Lynn), and NiMoP (nickel molybdenum alloy containing Lynn) is shown below. The above-mentioned electroless deposition liquid has at least the 1st metallic material which supplies the principal component of the electric conduction film used as for example, a barrier metal layer, the 2nd metallic material (unnecessary, when forming barrier metal by CoP and NiP) which supplies the component which gives barrier metal ability to the above-mentioned electric conduction film, the 1st dipolar ion type complexing agent (the 1st chelating agent), the 2nd complexing agent (the 2nd chelating agent) which promotes a plating reaction, a reducing agent, and pH regulator.

[0051] Here, as drawing 4 (a) showed, it plates by holding each component of the above-mentioned plating liquid separately on two or three tanks, supplying separately by two or more piping (26a, 26b ...), and mixing within the plating cup 21 with an agitator 22. In addition, it may mix in plating cup 21 this side, and you may supply in the plating cup 21. Moreover, the approach of circulating the plating liquid in the plating cup 21 shown in drawing 4 (b) can also be added.

[0052] For example, each following component is separately held on a tank, and the plating cup 21 is supplied. CoP, the NiP barrier metal ** 1st metallic material solution (it consists of the 1st metallic material, the 1st chelating agent, the 2nd chelating agent, a pH regulator, etc.)

** Reducing agent (it consists of a reducing agent, a pH regulator, etc.)

With pH regulator, each above-mentioned drug solution is adjusted to pH 7-12, and is supplied to the plating cup 21.

CoWP, the NiWP (CoMoP, NiMoP) barrier metal (1) ** 1st metallic material solution (it consists of the 1st metallic material, the 1st chelating agent, the 2nd chelating agent, a pH regulator, etc.)

** The 2nd metallic material solution (it consists of the 2nd metallic material, a pH regulator, etc.)

** Reducing agent (it consists of a reducing agent, a pH regulator, etc.)

With pH regulator, each above-mentioned drug solution is adjusted to pH 8-12, and is supplied to the plating cup 21.

CoWP, the NiWP (CoMoP, NiMoP) barrier metal (2) ** 1st metallic material solution (it consists of the 1st metallic material, the 1st chelating agent, the 2nd chelating agent, a pH regulator, etc.)

** The 2nd metallic material solution and a reducing agent (it consists of the 2nd metallic material, a reducing agent, a pH regulator, etc.)

With pH regulator, each above-mentioned drug solution is adjusted to pH 8-12, and is supplied to the plating cup 21.

[0053] As mentioned above, although cobalt supplies the 1st chelating agent since it tends to produce precipitate of a hydroxide in an alkali solution therefore, that we decided to hold on a tank separately and to mix in its this side within the plating cup 21 If the reducing agent is beforehand mixed in the chelate solution of this cobalt, while the reduction reaction by the reducing agent will advance and LIFE of plating liquid will

become short, it is because aging arises in the early stages of plating liquid LIFE, and the last stage to a membrane formation rate. In addition, by adding the 2nd metallic material, it is also checked that a chelate condition becomes unstable and LIFE of plating liquid becomes short further. Suppose that it follows, for example, a reducing agent and the 2nd metallic material are held independently, and the chelate solution of cobalt is mixed before the plating cup 21 within the plating cup 21. In addition, from the above-mentioned reason, since some kinds of combination of supply of plating liquid is considered, they is not restricted to the above-mentioned combination.

[0054] As shown in drawing 3, the electroless deposition of for example, this cobalt system can be plated on a spin table 11 here, even if it carries out a spin coat or paddle processing. However, in order not to change pH of plating liquid and to maintain plating temperature, it is desirable to plate within the plating cup 21 of the closed seal space. With this operation gestalt, since you make it filled up with inert gas or ammonia gas, such as nitrogen, and it plates within the plating cup 21 shown in drawing 2, the fall of pH by ammonia evaporating from oxidization of the plating liquid by oxygen, pH regulator, etc. and precipitate generating of a cobalt hydroxide can be prevented. In addition, in order to maintain plating temperature, as for the temperature of the nitrogen gas to supply or ammonia gas, it is desirable to make it the temperature and the EQC of plating liquid.

[0055] When plating within the plating cup 21 like this operation gestalt, for example, with a 8 inch wafer, if the amount of the plating liquid to be used has the plating liquid used by the paddle processing shown in drawing 3 at least, and about 100ml of equivalent amounts, it is possible, and can form barrier metal by performing plating processing for 30 - 120 seconds. When using 100ml of this plating ****, within the plating cup 21, it is considered a 3mm liquid peak condition on Wafer W. In addition, about 100ml is considered to be the need it being required about 50ml in paddle processing carrying out the liquid peak all over wafer W including the amount thrown away by rotation of a spin table 11 at the time of plating liquid spreading, and repeating twice for plating homogeneity.

[0056] Here, as shown in drawing 4 (b), plating liquid M is once accumulated in a tank, and it mixes, and the configuration which circulates between the plating cups 21 by piping 26 and 18 can also be taken, and 1l. of plating **** is beforehand mixed within the tank 19 in that case. If the inside of a tank 19 and the plating cup 21 is made into nitrogen-gas-atmosphere mind, at least 5-hour plating liquid can be maintained without deteriorating, and plating of ten or more wafers W is possible for it. Therefore, if at least ten sheets can be plated in 5 hours (1l. use) even if it takes into consideration the utilization ratio of plating liquid M, there is capacity equivalent in 100ml/[a sheet and] in paddle processing, and the amount of the plating liquid M used can be decreased.

[0057] Each component of the above-mentioned plating liquid is explained. As the 1st metallic material, the compound which contains cobalt or nickel, such as a cobalt chloride or a nickel chloride, for example can be used, for example, it considers as the concentration which is 10-100g/l. Moreover, the compound containing the tungsten or molybdenum of a tungstic acid or a molybdic acid, such as ammonium salt, can be used as the 2nd metallic material, for example, it considers as the concentration which is 3-30g/l. In addition, in forming the barrier metal of CoP or NiP, it does not include the 2nd metallic material concerned in plating liquid.

[0058] Moreover, as the 1st complexing agent above-mentioned dipolar ion type, amino acid, such as a glycine, an alanine, a valine, a leucine, an isoleucine, a methionine, a phenylalanine, a proline, a tryptophan, a serine, a threonine, a tyrosin, an asparagine, a glutamine, a cysteine, glutamic acid, an aspartic acid, a lysine, a histidine, and an arginine, can be used, for example, it considers as the concentration which is 2-50g/l., for example. This 1st complexing agent generates a stable chelate.

[0059] Moreover, as the 2nd complexing agent which promotes the above-mentioned plating reaction, organic-acid compounds (ammonium salt), such as succinic-acid ammonium, malic-acid ammonium, ammonium citrate, malonic-acid ammonium, and ammonium formate, can be used, for example, for example, it considers as the concentration which is 2-50g/l. As for this 2nd complexing agent, a chelate becomes is easy to be returned, and it has the facilitatory effect of plating.

[0060] Moreover, as the above-mentioned reducing agent, hypophosphorous acid ammonium, formalin, a glyoxylic acid, a hydrazine, hydroxylation boron ammonium, etc. can be used, for example, for example, it considers as the concentration which is 2-200g/l.

[0061] Moreover, as the above-mentioned pH regulator, ammonium hydroxide, TMAH (tetramethylammoniumhydroxide), aqueous ammonia, etc. can be used, and an addition is suitably adjusted so that it may become the neutral - alkaline range (it is pH 8-12 when pH includes 7-12, and the 2nd metallic material in plating liquid) about each above-mentioned plating liquid divided separately. As mentioned above, it is desirable for it to be necessary to make pH of the plating liquid after mixing or more into eight, therefore to

adjust pH of the drug solution of each network before mixing to eight or more as electroless deposition liquid for forming CoWP especially. This is because a tungstic acid will crystallize if two mols or more of ammonium are required, ammonia volatilizes and pH is less than 8 to one mol of tungstic acids in order to maintain tungstic-acid ammonium in the state of a solution. The same is said of the case of an ammonium molybdate. Moreover, although nickel and cobalt tend to deposit in an alkaline solution, and it becomes easy to deposit the more the pH is high, it is including the 2nd metallic material, and since cobalt and nickel stop being able to deposit easily, it is whether to include the 2nd metallic material and setup of pH will differ a little.

[0062] It is desirable that temperature is adjusted to 20–95 degrees C when using the compound which contains nickel as the 1st metallic material, and each above-mentioned electroless deposition liquid has the desirable range of 50–95 degrees C, especially when using the compound containing cobalt. This is because volatilization of ammonia and the effect of ebullition of a drug solution will appear if it is not practical in the temperature of plating liquid being 20 degrees C or 50 degrees C or less in temperature since the reaction rate of a plating reaction is slow, and 95 degrees C is exceeded, respectively, so the stability of a drug solution falls and is not desirable when using the compound containing nickel or cobalt.

[0063] As electric conduction film used as the barrier metal layer formed in the above, the alloy of the metal supplied from the 1st above-mentioned metallic material and the 2nd above-mentioned metallic material is formed. When the compound which contains a tungsten or molybdenum as the 2nd metallic material which gives barrier metal ability to the electric conduction film is used using the compound which contains cobalt or nickel as the 1st metallic material which supplies the principal component of the electric conduction film as mentioned above, CoW (cobalt tungsten alloy), NiW (nickel tungsten alloy), CoMo (cobalt molybdenum alloy), and NiMo (nickel molybdenum alloy) can be formed. Moreover, when hypophosphorous acid ammonium is used as a reducing agent in electroless deposition liquid, Lynn is incorporated in the alloy film, for example, when CoWP (cobalt tungsten alloy containing Lynn) is formed correctly and it forms other alloy film as above CoW, Lynn is incorporated similarly.

[0064] Process 4: Separate a spin table 11 and the plating cup 21 after electroless deposition termination of the pure-water washing above, and drain electroless deposition liquid to the outside tub 12. Or when taking the configuration of drawing 4 (b), piping 18 may recover plating liquid M on a tank 19. Next, electroless deposition equipment 1 is constituted again, pure water is filled in the plating cup 21, an agitator 22 is rotated, and washing in the plating cup 21 also washes Wafer W previously. Next, pure water is again supplied for pure water to the wafer W front face on a spin table 11 after wastewater according to separation of a spin table 11 and the plating cup 21, pure-water washing is performed, and spin desiccation is performed.

[0065] Process 5: wiring electroless deposition -- as mentioned above, as electroless deposition equipment 1 is constituted again and it is shown in drawing 8 (b) after forming the barrier metal layer 51 in the plated front face of Wafer W. By for example, electroless deposition processing which makes the barrier metal layers 51, such as cobalt tungsten alloy film, a catalyst bed (plated surface coating layer in electroless deposition) Embed the inside of a contact hole C2 and the slot for wiring (G1, G2) on the whole surface, for example, copper is made to deposit on the upper layer of the barrier metal layer 51, and a conductive layer 52 is formed in it. Since whenever [catalytic activity] is high, cobalt does not need to pretreat on a plated front face and can make copper deposit in direct electroless deposition processing compared with copper. The presentation of the plating liquid of the electroless deposition processing for making the above-mentioned copper deposit and the example of plating processing conditions are shown below.

[0066]

A non-electrolytic copper plating liquid presentation and plating conditions Copper salts (a copper chloride, a copper sulfate, a copper nitrate, sulfamic acid copper, etc.)

: 5–50g/l. Chelating agents (ethylenediamine, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), etc.)

: 20–40g/l. Reducing agents (cobalt sulfate etc.) : 25–250g/l. Temperature : 20–50 degrees C pH : 7–12 Time

amount : 1 – 10min [0067] When electroless deposition equipment 1 performs electroless deposition on condition that the above, the solution containing a copper salt and a copper chelating agent and the solution containing a reducing agent are divided, respectively, and a tank is held and supplied. Here, pH regulator mentioned above adjusts each solution so that pH may be set to 7–12. Since especially plating processing of the above-mentioned copper does not need to pretreat on the front face of the barrier metal layer 51, copper and a barrier metal layer can be formed continuously, a barrier metal layer will consider metallic bond as copper by this, and it can acquire firm adhesion. Plating processing of the above-mentioned copper is not restricted to the above-mentioned presentation, and if copper deposits, it can be used by any presentations. Moreover, by electroless deposition, form the copper seed film, and embed the inside of a contact hole C2 and the slot for wiring (G1, G2) by electrolytic plating after that on the whole surface, for example, copper is made to deposit,

and a conductive layer 52 may be formed. In addition, copper electroless deposition can also be plated by paddle processing which shows the electroless deposition of the above-mentioned barrier metal to drawing 3 since plating temperature cannot carry out fluctuation of pH easily highly, either.

[0068] Process 6: After pure-water washing, next the above-mentioned electroless deposition termination, a spin table 11 is rotated, and electroless deposition liquid is drained to the outside tub 12, supply pure water for pure water to the wafer W front face on a spin table 11, perform pure-water washing, and perform spin desiccation.

[0069] CMP (Chemical Mechanical Polishing) after embedding the inside of a contact hole C2 and the slot for wiring (G1, G2) on the whole surface, for example, making copper deposit on the upper layer of the barrier metal layer 51 and forming a conductive layer 52 in it as mentioned above -- the etchback processing by the polish processing by law, RIE, etc. removes the conductive layer 52 and the barrier metal layer 51 which were deposited on the exterior of a contact hole C2 and the slot for wiring (G1, G2). According to the above process, the semiconductor device shown in drawing 5 can be formed.

[0070] The formation approach of the electric conduction film using the electroless deposition equipment concerning the 2nd operation gestalt of 2nd operation gestalt this invention is explained. Barrier metal may be made to form alternatively only on the conductive layer 52 which consists of copper of the semiconductor device shown in drawing 5 etc., as shown in drawing 9. This is because it is necessary to form barrier metal in a copper film front face in order to prevent this, since copper is spread in an interlayer insulation film if an interlayer insulation film is directly formed in the upper part of a copper film when forming the multilayer interconnection of a semiconductor device. How to make barrier metal form alternatively only on the conductive layer 52 (copper wiring) shown in above-mentioned drawing 9 is explained.

[0071] Process 1: pure ***** -- it installs in the spin table 11 showing first the wafer W with which copper wiring was formed in drawing 1, pure water is supplied to a wafer W front face through piping 15 from a non-illustrated tank, and pure-water washing is performed. In addition, the heated warm water is sufficient as pure water, and it can also perform ultrasonic pure-water washing. Spin desiccation is performed after washing.

[0072] Process 2: Supply an alkaline-degreasing agent to the wafer on pretreatment 1, next the spin table 11 shown in drawing 1, wash a copper film front face to it, and raise surface wettability to it. Next, 2 - 3% of solution of hydrochloric acid is supplied on Wafer W, and neutralization washing is carried out. The spin coat of the above-mentioned process may be carried out, and paddle processing may perform it. In addition, this pretreatment is also omissible with a case.

[0073] Process 3: Pretreatment 2, next the electroless deposition equipment 1 of drawing 2 are constituted, supply the solution of hydrochloric acid of 2 palladium chlorides (PdCl_2) in the plating cup 21, permute the copper film front face of Wafer W by palladium, and form a catalytic activity tub. This is plated by the chemical permutation between metals, and uses the ionization tendency of a dissimilar metal. The electron emitted with the dissolution of the copper in the inside of a solution since it is a less noble metal electrochemically compared with palladium transfers copper to the palladium ion which is the noble metals in a solution, and palladium is formed on the copper film front face of base metal. For example, as conditions for this palladium permutation plating, temperature carries out by the solution of hydrochloric acid of 30-50 degrees C and the 2 palladium chlorides of pH 1-2. In addition, the solution of hydrochloric acid of the above-mentioned 2 palladium chlorides is repeatedly usable if even management of pH and Pd content is performed. Therefore, it is desirable to process by circulating between a tank 19 and the plating cup 21 using the configuration of drawing 4 (b).

[0074] Process 4: Supply pure water for the solution of hydrochloric acid of the 2 palladium chlorides of the pure-water washing above in the plating cup 21 of drawing 2 after recovery to a tank 19, and perform pure-water washing. Specifically pure water is collected in the plating cup 21, an agitator 22 is rotated, and washing in the plating cup 21 also washes Wafer W previously. Next, a spin table 11 and the plating cup 21 are separated, pure water is drained to the outside tub 12, it washes by supplying pure water to the wafer W front face on a spin table 11 through piping 15 from a non-illustrated tank again, and spin desiccation is performed after that.

[0075] Process 5: Form barrier metal, such as Co, CoWP, and CoMoP, by electroless deposition alternatively on the plated front face (front face of a copper film) as for which catalytic activity was carried out by the above-mentioned process within barrier metal selection electroless deposition, next the plating cup 21 of drawing 2. Since this process is the same as that of the electroless deposition explained with the 1st operation gestalt, explanation is omitted.

[0076] Process 6: Perform pure-water washing of Wafer W for pure-water washing electroless deposition liquid like [after collecting on wastewater or a tank 19] a process 4 to the outside tub 12. The semiconductor device which made barrier metal form alternatively can be formed only on the conductive layer 52 which consists of

copper shown in drawing 9 according to the above process.

[0077] According to the formation approach of the electric conduction film concerning this operation gestalt, since precipitate of the pH decrease of the plating liquid by oxidation of plating liquid, volatilization of ammonia, etc., the hydroxide of a metal ion, etc. can be prevented, it can plate with your making it filled up with inert gas, such as nitrogen heated in the plating cup 21, to homogeneity by the ability preventing fluctuation of the plating rate by aging of plating liquid. Moreover, when a reducing agent and the 2nd metallic material supply the chelate solution of the 1st metallic material independently, reduction of LIFE of the plating liquid by the reduction reaction with a reducing agent can be prevented.

[0078] In addition, anything is applicable if it is semiconductor devices which have the connection hole and slot wiring of a contact hole, a beer hall, etc., such as an MOS transistor system semiconductor device, bipolar ***** , a BiCMOS system semiconductor device, and a semiconductor device that carried logic and memory, as a semiconductor device which forms the electric conduction film by this invention.

[0079] The formation approach of the electroless deposition equipment of this invention and the electric conduction film is not limited to the gestalt of the above-mentioned operation. For example, the combination which performs the spin coat on a spin table, plating by paddle processing, or plating with electroless deposition equipment 1 can be used properly not only the above but if needed. Moreover, the electroless deposition equipment of this invention cannot be restricted to the cobalt system electroless deposition for barrier metal, and the copper electroless deposition for wiring, and can be applied also to the electroless deposition of other metals. Furthermore, the formation approach of the electric conduction film of this invention can be applied to a DAMASHIN process (slot wiring formation process) or a dual DAMASHIN process (process which forms slot wiring and contact in coincidence) at all, and can be applied also to the formation process of only contact. In addition, modification various in the range which does not deviate from the summary of this invention is possible.

[0080]

[Effect of the Invention] According to the electroless deposition equipment of this invention, since precipitate of the pH decrease of the plating liquid by oxidation of plating liquid, volatilization of ammonia, etc., the hydroxide of a metal ion, etc. can be prevented because you make it filled up with inert gas, such as nitrogen heated by the plating bath, fluctuation of the plating rate by aging of plating liquid can be prevented, and the electroless deposition equipment which can plate to homogeneity can be realized. Moreover, reduction of LIFE of the plating liquid by the reduction reaction with a reducing agent can be prevented by taking means by which a reducing agent and the 2nd metallic material supply the chelate solution of the 1st metallic material independently. Moreover, it can carry out without washing and pretreatment before and behind electroless deposition moving a plated object, and can use properly according to the class of plating of washing of a plated field performed without separating a plated field from an external ambient atmosphere with pretreatment within a plating bath, electroless deposition, and a plating bath, pretreatment, etc.

[0081] According to the formation approach of the electric conduction film of this invention, since precipitate of the pH decrease of the plating liquid by oxidation of plating liquid, volatilization of ammonia, etc., the hydroxide of a metal ion, etc. can be prevented, it can plate with your making it filled up with inert gas, such as nitrogen heated by the plating bath, to homogeneity by the ability preventing fluctuation of the plating rate by aging of plating liquid. Moreover, when a reducing agent and the 2nd metallic material supply the chelate solution of the 1st metallic material independently, reduction of LIFE of the plating liquid by the reduction reaction with a reducing agent can be prevented.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-316834
(P2001-316834A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	E 4 K 0 2 2
18/50		18/50	4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/288		H 0 1 L 21/288	Z 5 F 0 3 3
21/768		21/90	A

審査請求 未請求 請求項の数48 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-134183 (P2000-134183)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 瀬川 雄司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 由尾 啓

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

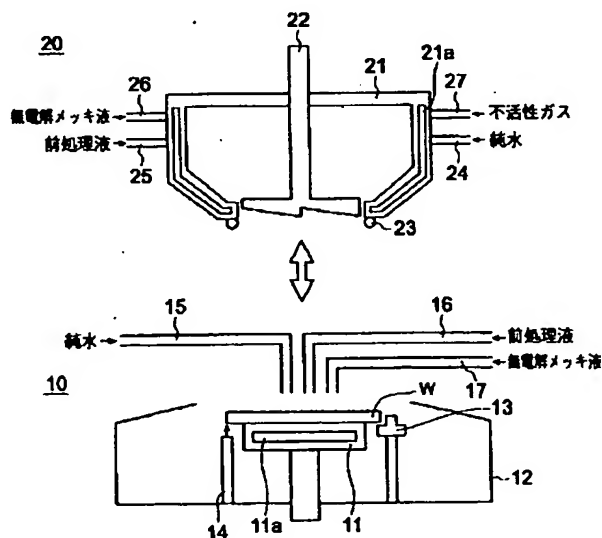
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解メッキ装置および導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】メッキ液の経時変化を抑制し、均一に精度良く無電解メッキを行う無電解メッキ装置および導電膜の形成方法を提供する。

【解決手段】無電解メッキ装置は、当該装置を構成する上部装置20および下部装置10からなる。下部装置10は、半導体ウェーハWを保持し回転可能なスピンドル11と、ヒータ11aと、ウェーハW上に、純水、前処理液、無電解メッキ液をそれぞれ供給する配管15、16、17から構成されている。上部装置20は、メッキカップ21と、ヒータ21aと、攪拌機22と、メッキカップ21内に、純水、前処理液、無電解メッキ液、不活性ガスをそれぞれ供給する配管24、25、26、27と、シール部材23とで構成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】無電解メッキ処理により、導電膜を成膜する無電解メッキ装置であって、

被メッキ対象物の被メッキ面がメッキ槽の内面に望むようにして設置され、少なくとも被メッキ面を外部雰囲気から隔てる前記メッキ槽と、

前記被メッキ対象物の少なくとも前記被メッキ面にメッキ液を供給するメッキ液供給手段と、

前記メッキ槽内に少なくとも不活性ガスあるいはアンモニアガスを含むガスを供給するガス供給手段とを有する無電解メッキ装置。 10

【請求項2】前記被メッキ対象物を保持し、前記メッキ槽に対向する方向に前記被メッキ対象物を移動可能な保持部材をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項3】前記メッキ槽は、被メッキ対象物の被メッキ面に対向する方向に移動可能である請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項4】少なくとも前記被メッキ対象物の前記被メッキ面に前処理液を供給する前処理液供給手段をさらに有し、 20

前記無電解メッキ前に、当該前処理液供給手段から前処理液を供給して、前記被メッキ対象物の前処理を行う請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項5】少なくとも前記被メッキ対象物の前記被メッキ面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項6】前記メッキ槽内の前記メッキ液を攪拌する攪拌手段をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ装置。 30

【請求項7】前記不活性ガスは少なくとも窒素を含むガスである請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項8】前記ガスが20℃～95℃に温度調整されている請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項9】前記保持部材は、前記被メッキ対象物を加熱する加熱手段をさらに有する請求項2記載の無電解メッキ装置。

【請求項10】前記メッキ槽は、前記メッキ槽内の前記ガスを加熱する加熱手段をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項11】前記メッキ液を回収するメッキ液回収手段をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項12】前記メッキ液は、前記導電膜の主成分を供給する第1金属材料と、錯化剤と、還元剤と、pH調整剤とを少なくとも含有する請求項1記載の無電解メッキ装置。

【請求項13】前記メッキ液は、前記導電膜のバリア能を高める成分を供給する第2金属材料をさらに含有する請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項14】前記錯化剤は、両性イオンタイプの第1 50

錯化剤と、メッキ反応を促進する第2錯化剤とを含有する請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項15】前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記還元剤を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段とを有する請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項16】前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記第2金属材料を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段と、少なくとも前記還元剤を含む第3溶液を供給する第3溶液供給手段とを有する請求項13記載の無電解メッキ装置。

【請求項17】前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記第2金属材料および前記還元剤を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段とを有する請求項13記載の無電解メッキ装置。

【請求項18】前記第1金属材料は、少なくともコバルトあるいはニッケルを含む化合物を含有する請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項19】前記第1金属材料は、塩化コバルトあるいは塩化ニッケルを含有する請求項18記載の無電解メッキ装置。

【請求項20】前記第2金属材料は、少なくともタングステンあるいはモリブデンを含む化合物を含有する請求項13記載の無電解メッキ装置。

【請求項21】前記第2金属材料は、タングステン酸あるいはモリブデン酸のアンモニウム塩を含有する請求項20記載の無電解メッキ装置。 30

【請求項22】前記第1錯化剤は、少なくともアミノ酸を含有する請求項14記載の無電解メッキ装置。

【請求項23】前記第2錯化剤は、少なくとも有機酸を含有する請求項14記載の無電解メッキ装置。

【請求項24】前記メッキ液は、pHが7～12に調整されている請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項25】前記メッキ液は、pHが8～12に調整されている請求項13記載の無電解メッキ装置。

【請求項26】前記メッキ液は、温度が20～95℃に調整されている請求項12記載の無電解メッキ装置。 40

【請求項27】前記メッキ液は、温度が50～95℃に調整されている請求項18記載の無電解メッキ装置。

【請求項28】前記第1金属材料は、少なくとも銅を含む化合物を含有する請求項12記載の無電解メッキ装置。

【請求項29】無電解メッキ終了後、前記被メッキ対象物と前記メッキ槽を分離して、前記被メッキ面上の前記メッキ液を除去する場合に、前記メッキ槽内に残った不要な前記メッキ液の前記被メッキ面への液だれを防止する遮断手段をさらに有する請求項1記載の無電解メッキ 50

装置。

【請求項30】無電解メッキ処理により、導電膜を成膜する方法であって、

被メッキ対象物の被メッキ面をメッキ槽の内面に望むようにして設置し、少なくとも当該被メッキ面を外部雰囲気から隔てる工程と、

前記メッキ槽内に少なくとも不活性ガスあるいはアンモニアガスを含むガスを供給するガス供給工程と、

前記被メッキ対象物の少なくとも前記被メッキ面にメッキ液を供給するメッキ液供給工程とを有し、

前記メッキ槽内を前記ガスで充填しながら無電解メッキ処理により導電膜を形成する導電膜の形成方法。

【請求項31】前記メッキ液供給工程において、前記導電膜の主成分を供給する第1金属材料と、錯化剤と、還元剤と、pH調整剤とを少なくとも含有するメッキ液を供給する請求項30記載の導電膜の形成方法。

【請求項32】前記メッキ液供給工程において、前記導電膜にバリア能を高める成分を供給する第2金属材料をさらに含有するメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項33】前記錯化剤として、両性イオンタイプの第1錯化剤と、メッキ反応を促進する第2錯化剤とを含有するメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項34】前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記還元剤を含む第2溶液とを別々に供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項35】前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記第2金属材料を含む第2溶液と、少なくとも前記還元剤を含む第3溶液とを別々に供給する請求項32記載の導電膜の形成方法。

【請求項36】前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記第2金属材料および前記還元剤を含む第2溶液とを別々に供給する請求項32記載の導電膜の形成方法。

【請求項37】前記第1金属材料として、少なくともコバルトあるいはニッケルを含む化合物を含有するメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項38】前記第1金属材料として、塩化コバルトあるいは塩化ニッケルを含有するメッキ液を供給する請求項37記載の導電膜の形成方法。

【請求項39】前記第2金属材料として、少なくともタングステンあるいはモリブデンを含む化合物を含有するメッキ液を供給する請求項32記載の導電膜の形成方法。

【請求項40】前記第2金属材料として、タングステン酸あるいはモリブデン酸のアンモニウム塩を含有するメ

ッキ液を供給する請求項39記載の導電膜の形成方法。

【請求項41】前記第1錯化剤として、アミノ酸を含有するメッキ液を供給する請求項33記載の導電膜の形成方法。

【請求項42】前記第2錯化剤として、有機酸を含有するメッキ液を供給する請求項33記載の導電膜の形成方法。

【請求項43】前記メッキ液供給工程において、pHが7～12に調整されているメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項44】前記メッキ液供給工程において、pHが8～12に調整されているメッキ液を供給する請求項32記載の導電膜の形成方法。

【請求項45】前記メッキ液供給工程において、温度が20～95℃に調整されているメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項46】前記メッキ液供給工程において、温度が50～95℃に調整されているメッキ液を供給する請求項37記載の導電膜の形成方法。

【請求項47】前記第1金属材料として、少なくとも銅を含む化合物を含有するメッキ液を供給する請求項31記載の導電膜の形成方法。

【請求項48】無電解メッキ終了後、前記被メッキ対象物と前記メッキ槽を分離して、前記被メッキ面上の前記メッキ液を除去する工程をさらに有し、前記被メッキ対象物と前記メッキ槽の間に遮断手段を設けることにより、前記メッキ槽内に残った不要な前記メッキ液の前記被メッキ面への液だれを防止する請求項30記載の導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無電解メッキ装置および導電膜の形成方法に関し、特に、バリアメタル能を有する導電層を形成するための無電解メッキ装置および導電膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体ウェーハ上に集積回路を高密度に形成して得られる半導体装置の微細な配線の材料としては、アルミニウムあるいはその合金が広く用いられてきた。しかしながら、半導体装置の動作速度をさらに高めるためには、上記の配線の材料として、より比抵抗の低い銅や銀などの材料を用いる必要がある。特に銅は、比抵抗が $1.8 \mu\Omega\text{cm}$ と低く、半導体装置の高速化に有利である上に、エレクトロマイグレーション耐性がアルミニウム系合金に比べて一桁程高いため、次世代の材料として注目を集めている。

【0003】しかし、銅は酸化シリコンなどの絶縁性材料に拡散しやすく、拡散速度も速いという特徴を有している。そこで、銅を配線材料として用いる場合には、通常は、銅と絶縁性材料の境界部に銅の拡散を防止するバ

10

20

30

40

50

リアメタル層を形成して対応する。上記のバリアメタル層として用いられる材料は、例えば、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、タングステンあるいは窒化タングステンなどが使用される。

【0004】上記のバリアメタル層は、従来は、例えばスパッタリングなどのPVD (Physical Vapor Deposition) 法、あるいは、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などによって形成していた。しかしながら、半導体装置が微細化および高集積化されるに従い、配線ルールも同様に0.13 μm 以下に微細化され、さらに半導体素子の高さが高くなるにつれて素子を被覆する酸化シリコンなどの層間絶縁膜は厚膜化する傾向であるのに、接続孔(素子間や多層配線間を電氣的に接続するトレンチやコンタクトホールやビアホール)の開口面積はむしろ狭められるので、接続孔のアスペクト比は5以上の高アスペクト比となってきており、このような状況下でPVD法やCVD法によりバリアメタル層を形成するとカバレージが悪くなり、接続孔の壁面にまで均一に成膜することが非常に難しくなっていた。また、CVD法では、原材料費が非常に高価で、未だ実用的ではないという問題もある。

【0005】上記の問題を解決するために、米国特許5695810号公報には、バリアメタル層となるC o W P層を無電解メッキ法により形成する技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の米国特許5695810号公報に記載の方法では、C o W P無電解メッキ中のC o イオンは水酸化物の沈殿が生じやすいことから、メッキ液のライフ(寿命)が非常に短いという問題がある。また、メッキ液中に含まれるタングステン酸が析出しないようにメッキ液のpHを常に管理する必要もある。さらに、無電解メッキは通常メッキ浴に被メッキ対象物を浸漬するD i p方式が行われるが、上記のメッキ液のライフの問題などからC o W P用の無電解メッキ液は、D i p方式の適用が困難であり、装置化にも課題がある。

【0007】本発明は上記の問題に鑑みなされたものであり、本発明は、メッキ液の経時変化を抑制し、均一に精度良く無電解メッキを行う無電解メッキ装置および導電膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の無電解メッキ装置は、無電解メッキ処理により、導電膜を成膜する無電解メッキ装置であって、被メッキ対象物の被メッキ面がメッキ槽の内面に望むようにして設置され、少なくとも被メッキ面を外部雰囲気から隔てる前記メッキ槽と、前記被メッキ対象物の少なくとも前記被メッキ面にメッキ液を供給するメッキ液供給手段と、前記メッキ槽内に少なくとも不活性ガスあるい

はアンモニアガスを含むガスを供給するガス供給手段とを有する。

【0009】本発明の無電解メッキ装置は、好適には、前記被メッキ対象物を保持し、前記メッキ槽に対向する方向に前記被メッキ対象物を移動可能な保持部材をさらに有する。また、前記メッキ槽は、被メッキ対象物の被メッキ面に対向する方向に移動可能である

【0010】また、少なくとも前記被メッキ対象物の前記被メッキ面に前処理液を供給する前処理液供給手段をさらに有し、前記無電解メッキ前に、当該前処理液供給手段から前処理液を供給して、前記被メッキ対象物の前処理を行う。また、少なくとも前記被メッキ対象物の前記被メッキ面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段をさらに有する。

【0011】好適には、前記メッキ槽内の前記メッキ液を攪拌する攪拌手段をさらに有する。例えば、前記不活性ガスは少なくとも窒素を含むガスであり、前記ガスは、20℃~95℃に温度調整されている。

【0012】好適には、前記保持部材は、前記被メッキ対象物を加熱する加熱手段をさらに有する。また、好適には、前記メッキ槽は、前記メッキ槽内の前記ガスを加熱する加熱手段をさらに有する。

【0013】また、例えば、前記メッキ液を回収するメッキ液回収手段をさらに有する。

【0014】前記メッキ液は、前記導電膜の主成分を供給する第1金属材料と、錯化剤と、還元剤と、pH調整剤とを少なくとも含有する。また、さらに、前記導電膜のバリア能を高める成分を供給する第2金属材料をさらに含有してもよい。

【0015】本発明の無電解メッキ装置は、好適には、前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記還元剤を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段とを有する。また、好適には、前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記第2金属材料を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段と、少なくとも前記還元剤を含む第3溶液を供給する第3溶液供給手段とを有する。あるいは、好適には、本発明の無電解メッキ装置は、前記メッキ液供給手段は、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液を供給する第1溶液供給手段と、少なくとも前記第2金属材料および前記還元剤を含む第2溶液を供給する第2溶液供給手段とを有する。

【0016】例えば、前記錯化剤は、両性イオンタイプの第1錯化剤と、メッキ反応を促進する第2錯化剤とを含有する。また、例えば、前記第1金属材料は、塩化コバルトあるいは塩化ニッケルなどの少なくともコバルトあるいはニッケルを含む化合物を含有する。あるいは、

例えば、前記第1金属材料は、少なくとも銅を含む化合物を含有する。また、例えば、前記第2金属材料は、タングステン酸あるいはモリブデン酸のアンモニウム塩などの、少なくともタングステンあるいはモリブデンを含む化合物を含有する。また、例えば、前記第1錯化剤は、少なくともアミノ酸を含有し、前記第2錯化剤は、少なくとも有機酸を含有する。また、例えば、前記メッキ液は、pHが7~12、または第2金属材料を含む場合には、pHが8~12に調整されている。さらに、例えば、メッキ液の温度は20~95℃に調整されており、前記第1金属材料が、少なくともコバルトあるいはニッケルを含む化合物を含有する前記メッキ液を用いる場合には、温度が50~95℃に調整されている。

【0017】また、無電解メッキ終了後、前記被メッキ対象物と前記メッキ槽を分離して、前記被メッキ面上の前記メッキ液を除去する場合に、前記メッキ槽内に残った不要な前記メッキ液の前記被メッキ面への液だれを防止する遮断手段をさらに有するのが好ましい。

【0018】上記の本発明の無電解メッキ装置では、まず、被メッキ対象物の被メッキ面がメッキ槽の内面に望むようにして設置され、少なくとも被メッキ面を外部雰囲気から隔てられた当該メッキ槽内を、例えば窒素ガスなどの不活性ガスあるいはアンモニアガスなどのガスで充填させる。次に、被メッキ対象物の被メッキ面にメッキ液を供給し、攪拌手段により当該メッキ液を均一に保ちながら被メッキ面のメッキを行う。このとき、保持手段およびメッキ槽の加熱手段を必要に応じて作動させ、被メッキ面およびガスを一定温度に加熱する。なお、第1金属材料のキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは、別に供給する手段をとることにより、還元剤との還元反応によるメッキ液のライフの減少を防止している。

【0019】上記の本発明の無電解メッキ装置によれば、メッキ槽に加熱された窒素等の不活性ガスを充填させることで、メッキ液の酸化や、メッキ液のpH低下、 CO_2 イオンの水酸化物の沈殿などを防止できるため、メッキ液の経時変化によるメッキレートの変動を防止でき、メッキを均一に行うことができる。また、無電解メッキ前後の洗浄および前処理を被メッキ対象物を移動させることなく行うことができ、メッキ槽内での前処理と無電解メッキ、およびメッキ槽を被メッキ対象物から分離させて外部雰囲気と隔てずに、被メッキ面の洗浄、前処理などをメッキの種類により使い分けることができる。

【0020】また、上記の目的を達成するため、本発明の導電膜の形成方法は、無電解メッキ処理により、導電膜を成膜する方法であって、被メッキ対象物の被メッキ面をメッキ槽の内面に望むようにして設置し、少なくとも当該被メッキ面を外部雰囲気から隔てる工程と、前記メッキ槽内に少なくとも不活性ガスあるいはアンモニアガスを含むガスを供給するガス供給工程と、前記被メ

キ対象物の少なくとも前記被メッキ面にメッキ液を供給するメッキ液供給工程とを有し、前記メッキ槽内を前記ガスで充填しながら無電解メッキ処理により導電膜を形成する。

【0021】前記メッキ液供給工程において、前記導電膜の主成分を供給する第1金属材料と、錯化剤と、還元剤と、pH調整剤とを少なくとも含有するメッキ液を供給する。また、前記導電膜にバリア能を高める成分を供給する第2金属材料をさらに含有するメッキ液を供給することもできる。

【0022】例えば、前記錯化剤として、両性イオンタイプの第1錯化剤と、メッキ反応を促進する第2錯化剤とを含有するメッキ液を供給する。

【0023】本発明の導電膜の形成方法は、好適には、前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記還元剤を含む第2溶液とを別々に供給する。また、好適には、前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記第2金属材料を含む第2溶液と、少なくとも前記還元剤を含む第3溶液とを別々に供給する。あるいは、好適には、前記メッキ液供給工程において、少なくとも前記第1金属材料および前記錯化剤を含む第1溶液と、少なくとも前記第2金属材料および前記還元剤を含む第2溶液とを別々に供給する。

【0024】上記の本発明の導電膜の形成方法では、例えば、被メッキ対象物の被メッキ面の洗浄処理、および前処理を行った後、メッキ槽により被メッキ面を外部雰囲気と隔て、当該メッキ槽内を例えば窒素ガスなどの不活性ガスあるいはアンモニアガスなどのガスで充填させる。次に、被メッキ対象物の被メッキ面にメッキ液を供給して被メッキ面のメッキを行う。このとき、メッキ液を一定温度に調整しておくことによりメッキのレート変動を防止する。なお、第1金属材料のキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは、別に供給する手段をとることにより、還元剤との還元反応によるメッキ液のライフの減少を防止している。

【0025】上記の本発明の導電膜の形成方法によれば、メッキ槽に加熱された窒素等の不活性ガスなどを充填させることで、酸素によるメッキ液の酸化による劣化や、メッキ液のpH低下、コバルトなどの金属イオンの水酸化物の沈殿を防止できるため、メッキ液の経時変化によるメッキレートの変動を防止でき、メッキを均一に行うことができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の無電解メッキ装置および導電膜の形成方法の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0027】図1は本実施形態の無電解メッキ装置の概略構成図である。無電解メッキ装置は、大別して上部装

10

20

30

40

50

置20および下部装置10からなる。下部装置10は、半導体ウェーハWを保持し回転可能なスピンドル11と、スピンドル11内に埋め込まれたヒータ11aと、ウェーハW上に、純水、前処理液、無電解メッキ液などの薬液を不図示のタンクからそれぞれ供給する配管15、16、17、およびウェーハWから溢れた過剰の薬液を収容する外槽12、ウェーハWの裏面を洗浄する洗浄液を不図示のタンクから供給する配管14、ウェーハの裏面をスクラブするスクラブ部材13などから構成されている。上記の下部装置10では、後述するスピン塗布やパドル処理により、ウェーハWの被メッキ面の洗浄、前処理、メッキなどの処理を行うことができる。

【0028】上部装置20は、メッキカップ（メッキ槽）21と、メッキカップ21に埋め込まれたヒータ21aと、攪拌機22と、メッキカップ21内に、純水、前処理液、無電解メッキ液、不活性ガスを不図示のタンクやボンベからそれぞれ供給する配管24、25、26、27と、本発明の無電解メッキ装置を形成する際の、メッキカップ21とウェーハWとの接触部を密封するシール部材23などから構成されている。

【0029】上記の無電解メッキ装置を用いて、ウェーハW上にメッキする場合の動作について、説明する。本発明の無電解メッキでは、無電解メッキを行う構成として、2つの構成をとることができる。すなわち、下部装置10のみを用いて、スピン塗布あるいはパドル処理によりメッキする方法と、メッキカップ21とスピンドル11を組み合わせた無電解メッキ装置1を用いてメッキする方法である。

【0030】図2は、メッキカップ21とスピンドル11により、無電解メッキ装置1を形成した場合の概略構成図である。上記のメッキカップ21をモータ等を用いて下方へ駆動させ、またはスピンドル11をモータ等を用いて上方へ駆動させて、メッキカップ21とウェーハWとの接触部をシール部材23により密封して、無電解メッキ装置1を形成する。

【0031】上記の図2に示す無電解メッキ装置1を用いて、無電解メッキを行う場合の動作を説明する。まず、図2に示すスピンドル11にウェーハWが保持された状態で、不図示のボンベから配管27を通じて例えば窒素をメッキカップ21内に充填する。このとき、メッキカップ21に不図示の排気管を設け、メッキカップ21内の気体を排気しながらメッキカップ21内を窒素で充填することが好ましい。また、窒素をメッキ液を同等の温度にすることにより、メッキ液の保温効果も有する。次に、メッキカップ21内が窒素で十分充填されたら攪拌機22を回転させながら、不図示のタンクから配管26を通じて、メッキ液Mをメッキカップ21内に供給する。また、スピンドル11およびメッキカップ21に埋め込まれたヒータ11a、21aをそれぞれ作動させて、ウェーハWおよびメッキカップ21内の窒

素を所定の温度に加熱する。これにより、無電解メッキが行われ、攪拌機22によるメッキ液の攪拌作用、ヒータ11a、21aによる温度調整により、ウェーハW上に均一性のよいメッキが析出する。

【0032】メッキ終了後、図1に示すように、例えばスピンドル11を下降させ、メッキカップ21内のメッキ液を外槽12内に排出する。このとき、図示はしていないが、メッキカップ21と半導体ウェーハWとの間に、可動シャッターを設け、分離することによって、メッキカップ21からの液だれを防止することが好ましい。この状態でスピンドル11を回転させることにより、ウェーハWの表面に付着したメッキ液を、その遠心力により飛散させる。その後、不図示のタンクから配管24を通じて純水をウェーハWの表面に吹きつけることにより、洗浄する。

【0033】次に、下部装置10を用いて、パドル処理により無電解メッキする方法について説明する。図3は、下部装置10によって、パドル処理（液盛り）により、メッキを行う場合の動作を説明するための図である。まず、図3（a）に示すように、スピンドル11を回転させながら、あるいは停止させたままで、メッキ液を配管17aからウェーハW上に供給する。スピンドル11が回転している場合には、配管17aをウェーハWの外周から内周へと、または内周から外周へ揺動させても良い。次に、図3（b）に示すように、メッキ液Mが全面に行き渡ったところで、スピンドル11の回転を停止させて、例えば1～2分間パドル処理（液盛り）を行う。次に、図3（c）に示すように、スピンドル11を回転させてメッキ液をその回転の遠心力により、振り切る。上記の図3（a）～（c）までの各工程を各処理の必要に応じて繰り返すことにより、メッキを行うことができる。上記の方法は、メッキ浴にウェーハWを浸漬させてメッキを行うDip方式や、スピンドルを回転させながら随時メッキ液を供給していくスピン塗布方式に比べて、使用するメッキ液を減らすことができるというメリットがある。

【0034】なお、上記の方法を行う場合に、スピンドル11に埋め込まれたヒータ11aにより、ウェーハWの温度を調整することで、メッキ中のメッキ液の温度を所定の温度に保つことができる。さらに、メッキ液のライフの減少を防止するため、メッキ液を複数のタンクに別々に保持し、供給ポイントの手前で混合して供給することが好ましい。

【0035】図4は、無電解メッキ装置1を用いて無電解メッキを行う場合の無電解メッキ液の供給方法を示した図である。図4（a）では、無電解メッキ液に含まれる成分を不図示の複数のタンクに別々に保持し、複数の配管26a、26bから別々にメッキカップ21内へ供給する場合の構成例である。この供給方法は、無電解メッキ液に含まれる成分を同一のタンクへ混合したまま保

持すると、各成分が互いに反応してしまい、メッキ液のライフが短くなってしまう場合などに有効であり、この場合には、図4に示すように、各成分を別々にメッキカップ21内へ供給し、攪拌機22により混合して、無電解メッキを行う。なお、メッキ液Mの供給は、メッキ液Mの各成分を複数のタンクにより別々に保持し、供給ノズルの手前で混合してから、メッキカップ21内に供給してもよい。

【0036】図4(b)では、無電解メッキ液に含まれる成分をタンク19に所定の温度で保持し、配管26からメッキカップ21内へ供給しながら、配管18からメッキカップ21内のメッキ液を回収して再びタンク19へ戻すことにより、メッキカップ21内のメッキ液を循環させて常にメッキ液が均一の組成となるようにした場合の例である。この供給方法は、メッキ液が反応によりその組成が経時変化するために、その組成を常に均一にする必要がある場合などに特に有効である。

【0037】なお、図4(a)と図4(b)を組み合わせ、メッキ液を複数のタンクに保持し、別々の配管によりメッキカップ21内へ供給しながら、メッキを配管18を用いて回収することで、メッキ液のタンク19内での経時変化を抑制し、メッキ液の使用効率をさらに上げながら、メッキカップ21内のメッキ液を循環させて常にメッキ液が均一の組成となるようにすることも可能である。また、配管18により、メッキカップ21内のメッキ液を回収して、精製後タンク19に戻すことも可能であるし、回収したメッキ液を廃液として処分することも可能である。上記のメッキカップ21へのメッキ液の供給方法は、メッキ液の供給だけでなく、無電解メッキ前の前処理液の供給方法に適用することも可能である。

【0038】上記の本発明の実施形態の無電解メッキ装置によれば、メッキカップ21内に加熱した窒素を充填させることで、酸素雰囲気中での薬液酸化による劣化あるいは沈殿等を防止できる。また、メッキ液中のアンモニアガスの揮発によるpHの低下を防止でき、メッキ液に例えばコバルトを含んでいる場合には、コバルトイオンの水酸化物の沈殿を防止することができる。また、メッキを必要に応じてバドル処理またはメッキカップ21によるカップ処理で行うことができる。また、無電解メッキ前後の洗浄がウェーハを移動させることなく行うことができる。また、メッキカップおよびスピンドルにヒータを設けることにより、メッキ温度を維持でき、メッキを均一に行うことができる。さらに、スピンドルとメッキカップが縦方法に設置されているため、装置面積の小さいメッキ装置を実現できる。

【0039】次に、本発明の無電解メッキ装置を用いた導電膜の形成方法の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0040】図5は、本実施形態に係る導電膜の形成方

法により導電膜を形成した半導体装置の断面図である。MOSトランジスタやその他の半導体素子を形成した半導体基板30上に、例えば酸化シリコンからなる第1絶縁膜40が形成されており、第1絶縁膜40には半導体基板30に達する開口部が形成されており、銅、ポリシリコンあるいはタングステンなどの導電性材料からなる第1配線50が形成されている。第1絶縁膜40および第1配線50の上層に、例えば酸化シリコンからなる第2絶縁膜41、窒化シリコンからなる第1エッチングストップ42、酸化シリコンからなる第3絶縁膜43および窒化シリコンからなる第2エッチングストップ44が積層して形成されている。

【0041】上記の第3絶縁膜43および第2エッチングストップ44には、配線用溝(G1、G2)が形成されており、さらに、第2絶縁膜41および第1エッチングストップ42を貫通して第1配線50の上面を露出させるコンタクトホールC2が上記配線用溝G1に連通して形成されている。連通するコンタクトホールC2および配線用溝G1内、および配線用溝G2内において、壁面を例えばCoWP(リンを含有するコバルト・タングステン合金)などからなるバリアメタル層51aが被覆しており、その内部に例えば銅からなる導電層52aが埋め込まれて形成され、コンタクトホールC2および配線用溝G1内にコンタクトプラグPおよび第2配線W2が、配線用溝G2内に第3配線W3がそれぞれ形成されている。上記の構造において、第2配線W2はコンタクトプラグPを介して下層配線である第1配線50に接続している構成となっている。

【0042】上記の導電膜の形成方法について、図面を参照して説明する。まず、図6(a)に示すように、MOSトランジスタやその他の半導体素子(不図示)を形成した半導体基板30上に、例えばCVD(Chemical Vapor Deposition)法などにより酸化シリコンを堆積させ、第1絶縁膜40を形成する。次に、第1絶縁膜40に半導体基板30に達する開口部を形成し、銅、ポリシリコンあるいはタングステンなどの導電性材料を埋め込んで第1配線50を形成する。

【0043】次に、図6(b)に示すように、例えばCVD法により第1絶縁膜40および第1配線50の上層に酸化シリコンを堆積させ、第2絶縁膜41を形成し、さらにその上層に、例えばCVD法により窒化シリコンを堆積させ、第1エッチングストップ42を形成する。

【0044】次に、図6(c)に示すように、フォトリソグラフィ工程により、第1エッチングストップ42の上層にコンタクトホールのパターンに開口するレジスト膜R1をパターンニング形成し、レジスト膜R1をマスクとしてRIE(反応性イオンエッチング)などのエッチングを施して、第1エッチングストップ42に対して第1絶縁膜41の上面を露出させるパターン開口部C1を形成する。

【0045】次に、図7(a)に示すように、例えばCVD法によりパターン開口部C1内および第1エッチングストップ42の上層に酸化シリコンを堆積させ、第3絶縁膜43を形成し、さらにその上層に、例えばCVD法により窒化シリコンを堆積させ、第2エッチングストップ44を形成する。

【0046】次に、図7(b)に示すように、例えばフォトリソグラフィ工程により、第2エッチングストップ44の上層に配線用溝のパターンに開口するレジスト膜R2をパターンニング形成する。次に、レジスト膜R2をマスクとしてRIEなどのエッチングを施して、第2エッチングストップ44をパターン加工し、さらに、第1エッチングストップ42に対して第2絶縁膜43を選択的にエッチング除去することが可能な条件のRIEなどのエッチングを施し、第3絶縁膜43および第2エッチングストップ44に配線用溝(G1、G2)を形成する。このとき、配線用溝(G1、G2)となる領域内に上記の第1エッチングストップ42に形成したパターン開口部C1を配置することで、第1エッチングストップ42をマスクとしてパターン開口部C1領域の第1絶縁膜41もエッチング除去され、第1配線50の上面を露出させるコンタクトホールC2が配線用溝G1に連通して形成される。

【0047】次に、図8(a)に示すように、コンタクトホールC2および配線用溝(G1、G2)の内壁面を被覆して全面に、本発明に係わる無電解メッキ処理により導電膜として例えばCoWP(リンを含有するコバルト・タングステン合金)からなるバリアメタル層51を形成する。ここで、上記のバリアメタル層51の形成にあたっては、無電解メッキの前処理として、被メッキ表面(酸化シリコンなどの絶縁膜表面および銅、ポリシリコンあるいはタングステンなどの導電膜表面)上にパラジウムなどの触媒性の高い金属を用いて活性化(触媒化)処理を施す必要があり、例えば以下に示す工程により活性化(触媒化)処理を施すことができる。

【0048】工程1：純水洗浄(純水リンス)

まず、上記のウェーハWを図1に示すスピンドル11に設置し、ウェーハW表面に配管15から純水を供給して純水洗浄を行い、洗浄後スピン乾燥を行う。なお、純水は加熱された温水でもよく、超音波純水洗浄を行うことも可能である。

【0049】工程2：前処理

次に、図1に示すスピンドル11上で、以下の前処理を行う。なお、各工程は、スピンドル11上のウェーハW表面にスピンドル11を回転させながら随時薬液を供給するスピンコートや、薬液が行き渡ったらスピンドルを停止させて液盛りするバドル処理、または無電解メッキ装置1を形成することにより行い、とくにその方法は限定されない。

(1) 親水化処理

まず、被メッキ表面(酸化シリコン、窒化シリコン、第1配線の露出表面)に薬液を供給して酸化させ、表面に水酸基(-OH基)を導入して、被メッキ表面を親水化する。当該薬液は、オゾン水や、硫酸・過酸化水素液、次亜塩素酸、アンモニア・過酸化水素液、過マンガン酸アンモニウム、など親水化処理できるものであればよい。

(2) 純水リンス

次に、工程1と同様の処理を行い、ウェーハ表面を洗浄する。

(3) シラン(チタン)カップリング処理

次に、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などのカップリング剤を被メッキ面に供給し、上記水酸基と上記カップリング剤とを共有結合させる。これにより、次工程の触媒用パラジウムコロイドが上記カップリング剤と配位結合して、被メッキ表面と触媒用パラジウムコロイドとの接着力(密着力)を高めることができる。

(4) 純水リンス

次に、工程1と同様の処理を行い、ウェーハ表面を洗浄する。

(5) 触媒化処理

次に、塩化スズで保護したパラジウムコロイドなどの触媒金属を含む薬液を被メッキ面に供給し、塩化スズのスズ原子をカップリング剤に配位結合させて、被メッキ表面に上記触媒金属を結合させる。上記の薬液をしては、例えば、シブレー社のCatalyst9F、Enthone-OMI社のEnplate Activator444等を用いることができる。

(6) 純水リンス

次に、工程1と同様の処理を行い、ウェーハ表面を洗浄する。

(7) 活性化処理

次に、被メッキ面に、例えばシブレー社のAccelerator19、Accelerator240等を供給して、上記塩化スズで保護したパラジウムコロイドから塩化スズを剥離してパラジウム(触媒金属)を露出させて活性化処理する。この露出したパラジウム上に還元された銅が析出することになる。

(8) 純水リンス

次に、工程1と同様の処理を行い、ウェーハ表面を洗浄する。

(9) スピン乾燥

次に、スピンドル11を回転させ、遠心力によりウェーハ上の薬液を飛散させる(スピン乾燥)。なお、上記の工程を必ずしもすべて行う必要はなく、(1)の親水化処理、(2)の純水リンス、(4)の純水リンス、(5)の触媒化処理などは、場合により省略可能である。

【0050】工程3：バリアメタル無電解メッキ

上記のようにして被メッキ表面を活性化処理した後、図

2に示す無電解メッキ装置1を用いて、下記に示す無電解メッキ液をウェーハW表面に供給して、被メッキ表面全面に均一な膜厚のバリアメタル層51を形成する。例えば、バリアメタルをCoP（リンを含有するコバルト）、NiP（リンを含有するニッケル）、CoWP（リンを含有するコバルト・タングステン合金）、NiWP（リンを含有するニッケル・タングステン合金）、CoMoP（リンを含有するコバルト・モリブデン合金）、NiMoP（リンを含有するニッケル・モリブデン合金）で形成する場合のメッキ液の各組成を以下に示す。上記の無電解メッキ液は、例えばバリアメタル層となる導電膜の主成分を供給する第1金属材料と、上記導電膜にバリアメタル能を付与する成分を供給する第2金属材料（バリアメタルをCoP、NiPで形成する場合には不要）と、両性イオンタイプの第1錯化剤（第1キレート剤）と、メッキ反応を促進する第2錯化剤（第2キレート剤）と、還元剤と、pH調整剤とを少なくとも有する。

【0051】ここで、図4（a）で示したように、上記のメッキ液の各成分を2つまたは3つのタンクに別々に保持し、複数の配管（26a、26b・・・）により別々に供給して、攪拌機22によりメッキカップ21内で混合してメッキを行う。なお、メッキカップ21手前で混合して、メッキカップ21内に供給してもよい。また、図4（b）に示した、メッキカップ21内のメッキ液を循環させる方法を加えることもできる。

【0052】例えば、以下の各成分を別々にタンクに保持し、メッキカップ21に供給する。

CoP、NiPバリアメタル

①第1金属材料溶液（第1金属材料、第1キレート剤、第2キレート剤およびpH調整剤などからなる）

②還元剤（還元剤およびpH調整剤などからなる）

上記の各薬液をpH調整剤により、pH7～12に調整して、メッキカップ21へ供給する。

CoWP、NiWP（CoMoP、NiMoP）バリアメタル（1）

①第1金属材料溶液（第1金属材料、第1キレート剤、第2キレート剤およびpH調整剤などからなる）

②第2金属材料溶液（第2金属材料およびpH調整剤などからなる）

③還元剤（還元剤およびpH調整剤などからなる）

上記の各薬液をpH調整剤により、pH8～12に調整して、メッキカップ21へ供給する。

CoWP、NiWP（CoMoP、NiMoP）バリアメタル（2）

①第1金属材料溶液（第1金属材料、第1キレート剤、第2キレート剤およびpH調整剤などからなる）

②第2金属材料溶液と還元剤（第2金属材料、還元剤およびpH調整剤などからなる）

上記の各薬液をpH調整剤により、pH8～12に調整

して、メッキカップ21へ供給する。

【0053】上記のように、別々にタンクに保持し、メッキカップ21内またはその手前で混合することとしたのは、例えばコバルトはアルカリ溶液中で水酸化物の沈殿を生じやすいため、そのために第1キレート剤を投入するのであるが、このコバルトのキレート溶液に還元剤を予め混合しておく、還元剤による還元反応が進行し、メッキ液のライフが短くなるとともに、成膜レートにメッキ液ライフ初期と末期で経時変化が生じてしまうからである。加えて第2金属材料が添加されることにより、キレート状態が不安定になり、さらにメッキ液のライフが短くなることも確認されている。従って、例えばコバルトのキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは別に保持し、メッキカップ21内またはメッキカップ21の手前で混合することとしたものである。なお、上記の理由から、メッキ液の供給の組み合わせは、何通りか考えられるため、上記の組み合わせに限られるものではない。

【0054】ここでこの例えばコバルト系の無電解メッキを図3に示すように、スピンドル11上で、スピンドルコートあるいはバドル処理をしてもメッキが可能である。しかし、メッキ液のpHを変化させずかつメッキ温度を維持するためには、閉じられた密封空間のメッキカップ21内でメッキすることが好ましい。本実施形態では、図2に示すメッキカップ21内で窒素などの不活性ガスあるいはアンモニアガスを充填させてメッキするので、酸素によるメッキ液の酸化、pH調整剤などからアンモニアが蒸発することによるpHの低下、およびコバルト水酸化物の沈殿発生を防止することができる。なお、メッキ温度を維持するために、供給する窒素ガスやアンモニアガスの温度はメッキ液の温度と同等にするのが好ましい。

【0055】本実施形態のようにメッキカップ21内でメッキする場合、使用するメッキ液の量は、例えば8インチウェーハでは、少なくとも図3に示すバドル処理で使用するメッキ液と同等量の約100mlあれば可能であり、30～120秒間のメッキ処理を行うことにより、バリアメタルを成膜することができる。このメッキ液約100mlを使用する場合、メッキカップ21内ではウェーハW上に3mmの液盛り状態と考えられる。なお、バドル処理の場合は、メッキ液塗布時にスピンドル11の回転で捨てる量を含めてウェーハW全面に液盛りするのに約50ml必要であり、メッキ均一性のために2回繰り返すとして、約100mlは必要と考えられる。

【0056】ここで、図4（b）に示すように、メッキ液Mを一旦タンクに溜めて混合し、メッキカップ21との間に配管26および18により、循環させる構成をとることもでき、その場合には、例えば、メッキ液約1リットルをタンク19内で予め混合しておく。タンク19

10

20

30

40

50

およびメッキカップ21内を窒素雰囲気にしておけば少なくとも5時間メッキ液は劣化せずに維持でき、10枚以上のウェーハWのメッキが可能である。従って、メッキ液Mの使用効率を考慮しても、5時間（1リットル使用）で少なくとも10枚メッキできれば、バドル処理での100ml/枚と同等の能力があり、メッキ液Mの使用量を減少することができる。

【0057】上記のメッキ液の各成分について、説明する。第1金属材料としては、例えば塩化コバルトあるいは塩化ニッケルなどのコバルトあるいはニッケルを含む化合物を用いることができ、例えば10～100g/リットルの濃度とする。また、第2金属材料として、例えばタングステン酸あるいはモリブデン酸のアンモニウム塩などのタングステンあるいはモリブデンを含む化合物を用いることができ、例えば3～30g/リットルの濃度とする。なお、CoPあるいはNiPのバリアメタルを形成する場合には、当該第2金属材料はメッキ液に含めない。

【0058】また、上記の両性イオンタイプの第1錯化剤としては、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、トリプトファン、セリン、トレオニン、チロシン、アスパラギン、グルタミン、システイン、グルタミン酸、アスパラギン酸、リシン、ヒスチジン、アルギニンなどのアミノ酸を用いることができ、例えば2～50g/リットルの濃度とする。この第1錯化剤は、安定なキレートを生成するものである。

【0059】また、上記のメッキ反応を促進する第2錯化剤としては、例えばコハク酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウムなどの有機酸化合物（アンモニウム塩）を用いることができ、例えば2～50g/リットルの濃度とする。この第2錯化剤は、キレートが還元されやすくなり、メッキの促進効果を持つ。

【0060】また、上記の還元剤としては、例えば次亜リン酸アンモニウム、ホルマリン、グリオキシル酸、ヒドラジン、水酸化ホウ素アンモニウムなどを用いることができ、例えば2～200g/リットルの濃度とする。

【0061】また、上記のpH調整剤としては、水酸化アンモニウム、TMAH（tetramethylammoniumhydroxide）、アンモニア水などを用いることができ、上記の別々に分割された各メッキ液を、例えば中性～アルカリ性の範囲（pHが7～12、第2金属材料をメッキ液に含める場合にはpH8～12）となるように適宜添加量を調整する。上記のように、特に、CoWPを形成するための無電解メッキ液としては、混合後のメッキ液のpHを8以上にする必要があり、そのため、混合前の各系統の薬液のpHを8以上に調整しておくことが好ましい。これは、タングステン酸アンモニウムを溶液の状態で維持させるためには、タングステン酸1モルに対して、ア

ンモニウムが2モル以上必要で、アンモニアが揮発してpHが8を下回るとタングステン酸が結晶化してしまうからである。モリブデン酸アンモニウムの場合も同様である。また、ニッケルやコバルトは、アルカリ性溶液中で析出しやすく、pHが高ければ高いほど析出しやすくなるが、第2金属材料を含めることで、コバルトおよびニッケルが析出しにくくなるため、第2金属材料を含めるか否かで、pHの設定が若干異なることとなる。

【0062】上記の各無電解メッキ液は、第1金属材料としてニッケルを含む化合物を用いる場合には、温度が20～95℃に調整されていることが好ましく、コバルトを含む化合物を用いる場合には、特に50～95℃の範囲が好ましい。これは、ニッケルあるいはコバルトを含む化合物を用いる場合において、それぞれ、メッキ液の温度が20℃あるいは50℃以下の温度であるとメッキ反応の反応速度が遅いために実用的でなく、また、95℃を越えると、アンモニアの揮発や、薬液の沸騰の影響が現れるので、薬液の安定性が低下して好ましくないからである。

【0063】上記において形成されるバリアメタル層となる導電膜としては、上記の第1金属材料と第2金属材料から供給される金属の合金が形成される。上記のように導電膜の主成分を供給する第1金属材料としてコバルトあるいはニッケルを含む化合物を用い、導電膜にバリアメタル能を付与する第2金属材料としてタングステンあるいはモリブデンを含む化合物を用いた場合には、CoW（コバルト・タングステン合金）、NiW（ニッケル・タングステン合金）、CoMo（コバルト・モリブデン合金）、NiMo（ニッケル・モリブデン合金）を形成することができる。また、無電解メッキ液中の還元剤として次亜リン酸アンモニウムを用いた場合にはリンが合金膜中に取り込まれて、例えば上記のCoWとしては、正確にはCoWP（リンを含有するコバルト・タングステン合金）が形成され、その他の合金膜を形成する場合にも同様にリンが取り込まれる。

【0064】工程4：純水洗浄

上記の無電解メッキ終了後、スピンドル11とメッキカップ21とを分離して、無電解メッキ液を外槽12へ排水する。または、図4（b）の構成をとる場合には、配管18によりメッキ液Mをタンク19に回収してもよい。次に、再び無電解メッキ装置1を構成し、純水をメッキカップ21内に満たして、攪拌機22を回転させるなどしてメッキカップ21内の洗浄もかねて、ウェーハWの洗浄を行う。次に、純水をスピンドル11とメッキカップ21の分離により排水後、再度スピンドル11上のウェーハW表面に純水を供給して、純水洗浄を行い、スピン乾燥を行う。

【0065】工程5：配線無電解メッキ

上記のように、ウェーハWの被メッキ表面にバリアメタル層51を形成した後、再び無電解メッキ装置1を構成

して、図8(b)に示すように、例えばコバルトタンゲステン合金膜などのバリアメタル層51を触媒層(無電解メッキにおける被メッキ表面被覆層)とする無電解メッキ処理により、バリアメタル層51の上層に、コンタクトホールC2および配線用溝(G1、G2)内を全面に埋め込んで、例えば銅を堆積させ、導電層52を形成*

無電解銅メッキ液組成およびメッキ条件

銅の塩(塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、スルファミン酸銅など)

: 5~50g/リットル

キレート剤(エチレンジアミン、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)など)

: 20~40g/リットル

還元剤(硫酸コバルトなど)

: 25~250g/リットル

温度

: 20~50℃

pH

: 7~12

時間

: 1~10min

【0067】上記の条件で無電解メッキを無電解メッキ装置1により行う場合、銅の塩とキレート剤を含む溶液と、還元剤を含む溶液をそれぞれ分けてタンクに保持し、供給する。ここで、各溶液は、上述したpH調整剤により、pHが7~12となるように調整しておく。上記の銅のメッキ処理は、バリアメタル層51の表面に特に前処理をする必要はないので、銅とバリアメタル層を連続的に成膜でき、これにより銅とバリアメタル層が金属結合をすることになり、強固な密着性を得ることができる。上記の銅のメッキ処理は、上記の組成に限るものではなく、銅が析出するものであればどのような組成でも用いることができる。また、無電解メッキにより、銅のシード膜を形成し、その後、電解メッキにより、コンタクトホールC2および配線用溝(G1、G2)内を全面に埋め込んで、例えば銅を堆積させ、導電層52を形成してもよい。なお、銅の無電解メッキは、前述のバリアメタルの無電解メッキほどメッキ温度が高くなく、pHの変動もしにくいいため、図3に示すバドル処理によりメッキを行うことも可能である。

【0068】工程6: 純水洗浄

次に、上記の無電解メッキ終了後、スピンドテーブル11を回転させて無電解メッキ液を外槽12へ排水し、純水をスピンドテーブル11上のウェーハW表面に純水を供給して、純水洗浄を行い、スピン乾燥を行う。

【0069】上記のようにバリアメタル層51の上層に、コンタクトホールC2および配線用溝(G1、G2)内を全面に埋め込んで、例えば銅を堆積させ、導電層52を形成した後、例えばCMP(Chemical Mechanical Polishing)法による研磨処理、RIEなどによるエッチバック処理により、コンタクトホールC2および配線用溝(G1、G2)の外部に堆積した導電層52およびバリアメタル層51を除去する。以上の工程により、図5に示す半導体装置を形成することができる。

【0070】第2実施形態

本発明の第2実施形態に係る無電解メッキ装置を用いた

*する。コバルトは銅に比べて触媒活性度が高いために、被メッキ表面に前処理を施す必要がなく、直接無電解メッキ処理で銅を堆積させることができる。上記の銅を堆積させるための無電解メッキ処理のメッキ液の組成およびメッキ処理条件の例を以下に示す。

【0066】

導電膜の形成方法について説明する。図9に示すように、図5に示す半導体装置の銅などからなる導電層52上におきバリアメタルを選択的に成膜させる場合などがある。これは、半導体装置の多層配線を形成する場合に銅膜の上部に層間絶縁膜を直接形成すると銅が層間絶縁膜に拡散してしまうため、これを防ぐために、銅膜表面にバリアメタルを形成する必要があるからである。上記の図9に示す導電層52(銅配線)上におきバリアメタルを選択的に成膜させる方法について説明する。

【0071】工程1: 純水洗浄

まず、銅配線が形成されたウェーハWを図1に示すスピンドテーブル11に設置し、ウェーハW表面に不図示のタンクから配管15を通じて純水を供給して純水洗浄を行う。なお、純水は、加熱された温水でもよく、また、超音波純水洗浄を行うことも可能である。洗浄後、スピン乾燥を行う。

【0072】工程2: 前処理1

次に、図1に示すスピンドテーブル11上のウェーハに、アルカリ脱脂剤を供給し、銅膜表面を洗浄して、表面の濡れ性を向上させる。次に、2~3%の塩酸溶液をウェーハW上に供給し、中和洗浄する。上記の工程は、スピンコートしてもよいし、バドル処理により行ってもよい。なお、この前処理は、場合により省略することもできる。

【0073】工程3: 前処理2

次に、図2の無電解メッキ装置1を構成し、二塩化パラジウム(PdCl₂)の塩酸溶液をメッキカップ21内に供給して、ウェーハWの銅膜表面をパラジウムで置換し、触媒活性槽を形成する。これは、金属相互の化学的置換によりメッキするもので、異種金属のイオン化傾向を利用するものである。銅はパラジウムに比べて電気化学的に卑な金属であるから、溶液中での銅の溶解に伴って放出される電子が、溶液中の貴金属であるパラジウムイオンに転移し、卑金属の銅膜表面上にパラジウムが形成される。例えば、このパラジウム置換メッキの条件と

しては温度が30～50℃、pH1～2の二塩化バリジウムの塩酸溶液により行う。なお、上記の二塩化バリジウムの塩酸溶液は、pHおよびPd含有量の管理さえ行えば、繰り返し使用可能である。従って、図4(b)の構成を用いて、タンク19とメッキカップ21間を循環させて処理を行うことが好ましい。

【0074】工程4：純水洗浄

上記の二塩化バリジウムの塩酸溶液をタンク19へ回収後、図2のメッキカップ21内に純水を供給し、純水洗浄を行う。具体的には、純水をメッキカップ21内に溜めて、攪拌機22を回転させて、メッキカップ21内の洗浄もかねてウェーハWの洗浄を行う。次に、スピンドール11とメッキカップ21を分離して純水を外槽12へ排水し、再度スピンドール11上のウェーハW表面に、不図示のタンクから配管15を通じて純水を供給することで洗浄し、その後スピン乾燥を行う。

【0075】工程5：バリアメタル選択無電解メッキ

次に、図2のメッキカップ21内で、上記の工程により触媒活性された被メッキ表面（銅膜の表面）に例えばCo、CoWP、CoMoPなどのバリアメタルを選択的に無電解メッキにより成膜する。この工程は、第1実施形態で説明した無電解メッキと同様であるため説明は省略する。

【0076】工程6：純水洗浄

無電解メッキ液を外槽12へ排水またはタンク19へ回収後、工程4と同様にして、ウェーハWの純水洗浄を行う。以上の工程により、図9に示す銅などからなる導電層52上のみバリアメタルを選択的に成膜させた半導体装置を形成することができる。

【0077】本実施形態に係る導電膜の形成方法によれば、メッキカップ21内に加熱された窒素等の不活性ガスを充填させることで、メッキ液の酸化や、アンモニアの揮発などによるメッキ液のpH低下、金属イオンの水酸化物などの沈殿を防止できるため、メッキ液の経時変化によるメッキレートの変動を防止でき、メッキを均一に行うことができる。また、第1金属材料のキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは、別に供給することにより、還元剤との還元反応によるメッキ液のライフの減少を防止することができる。

【0078】なお、本発明により導電膜を形成する半導体装置としては、MOSTランジスタ系半導体装置、バイポーラ系半導体装置、BiCMOS系半導体装置、ロジックとメモリを搭載した半導体装置など、コンタクトホールやビアホールなどの接続孔や溝配線を有する半導体装置であれば何でも適用可能である。

【0079】本発明の無電解メッキ装置および導電膜の形成方法は上記の実施の形態に限定されない。例えば、スピンドール上でのスピンコートあるいはバドル処理によるメッキ、または無電解メッキ装置1でのメッキを行う組み合わせは上記に限らず、必要に応じて使い分け

ることができる。また、本発明の無電解メッキ装置は、バリアメタル用のコバルト系無電解メッキ、配線用の銅無電解メッキに限るものではなく、その他の金属の無電解メッキにも適用することができる。さらに、本発明の導電膜の形成方法は、ダマシンプロセス（溝配線形成プロセス）やデュアルダマシンプロセス（溝配線とコンタクトを同時に形成するプロセス）にいずれにも適用可能であり、また、コンタクトのみの形成プロセスにも適用可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

【0080】

【発明の効果】本発明の無電解メッキ装置によれば、メッキ槽に加熱された窒素等の不活性ガスを充填させることで、メッキ液の酸化や、アンモニアの揮発などによるメッキ液のpH低下、金属イオンの水酸化物などの沈殿を防止できるため、メッキ液の経時変化によるメッキレートの変動を防止でき、メッキを均一に行うことができる無電解メッキ装置を実現できる。また、第1金属材料のキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは、別に供給する手段をとることにより、還元剤との還元反応によるメッキ液のライフの減少を防止することができる。また、無電解メッキ前後の洗浄および前処理が被メッキ対象物を移動させることなく行うことができ、メッキ槽内での前処理と無電解メッキ、およびメッキ槽により被メッキ面を外周雰囲気から隔てずに行う被メッキ面の洗浄、前処理などをメッキの種類により使い分けことができる。

【0081】本発明の導電膜の形成方法によれば、メッキ槽に加熱された窒素等の不活性ガスを充填させることで、メッキ液の酸化や、アンモニアの揮発などによるメッキ液のpH低下、金属イオンの水酸化物などの沈殿を防止できるため、メッキ液の経時変化によるメッキレートの変動を防止でき、メッキを均一に行うことができる。また、第1金属材料のキレート溶液を還元剤と第2金属材料とは、別に供給することにより、還元剤との還元反応によるメッキ液のライフの減少を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の無電解メッキ装置の概略構成図である。

【図2】図2は、上部装置と下部装置とにより、本発明に係る無電解メッキ装置を形成した場合の概略構成図である。

【図3】図3は、バドル処理により、メッキを行う場合の動作を説明するための図であり、(a)はメッキ液をウェーハ上に供給する工程まで、(b)はバドル処理を行う工程まで、(c)は、スピンドールを回転させてメッキ液を振り切る工程までを示す。

【図4】図4は、本発明に係る無電解メッキ装置を用いて無電解メッキを行う場合の無電解メッキ液の供給方法

を示した図である。

【図5】図5は、本実施形態に係る導電膜の形成方法により導電膜を形成した半導体装置の断面図である。

【図6】図6は本発明に係る導電膜の形成方法を半導体装置に適用した場合の導電膜形成工程を示す断面図であり、(a)は第1配線の形成工程まで、(b)は第1エッチングストップ膜の形成工程まで、(c)は第1エッチングストップ膜へのパターン開口部の開口工程までを示す。

【図7】図7は図6の続きの工程を示し、(a)は第2エッチングストップ膜の形成工程まで、(b)は配線用溝およびコンタクトホールの開口工程までを示す。

【図8】図8は図7の続きの工程を示し、(a)はバリア金属層の形成工程まで、(b)は導電膜(銅)の堆積工程までを示す。

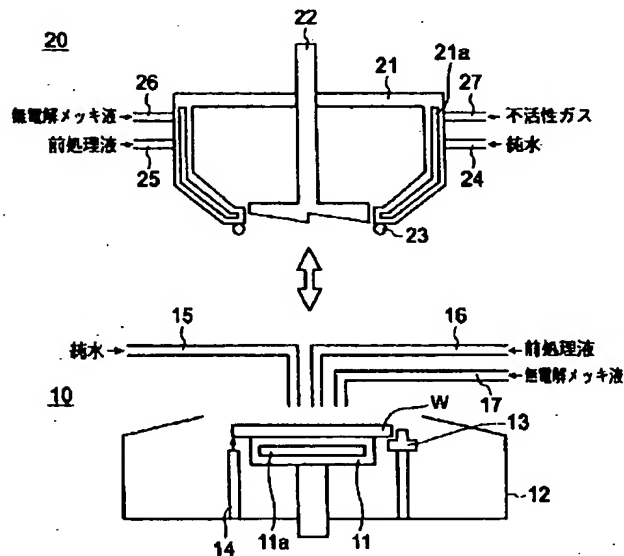
【図9】図9は図5に示す半導体装置の導電膜(銅)上*

*にのみバリア金属を選択的に成膜させる工程を説明するための図である。

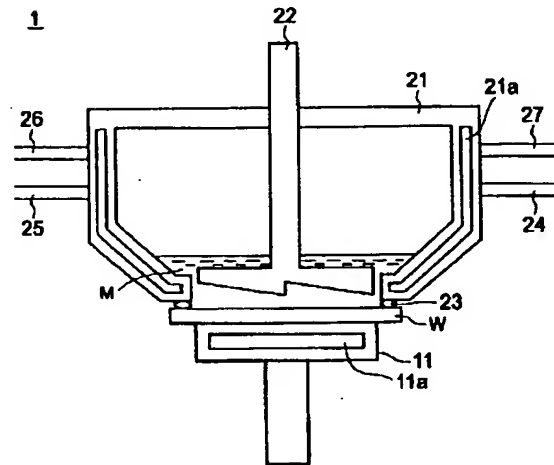
【符号の説明】

1…無電解メッキ装置、10…下部装置、11…スピンドルテーブル、11a…ヒータ、12…外槽、13…スクラブ部材、14、15、16、17、18…配管、19…タンク、20…上部装置、21…メッキカップ、21a…ヒータ、22…攪拌機、23…シール部材、24、25、26、27…配管、30…半導体基板、40…第1絶縁膜、41…第2絶縁膜、42…第1エッチングストップ膜、43…第3絶縁膜、44…第2エッチングストップ膜、50…第1配線、51、51a…バリア金属層、52、52a…導電層、R1、R2…レジスト膜、C1…パターン開口部、C2…コンタクトホール、G1、G2…配線用溝、P…プラグ、W2…第2配線、W3…第3配線。

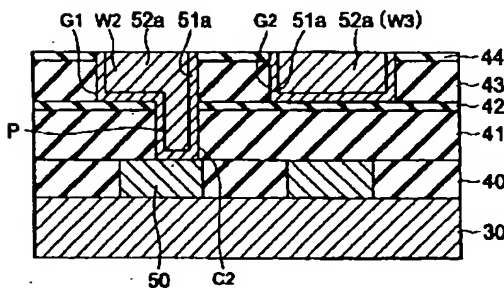
【図1】



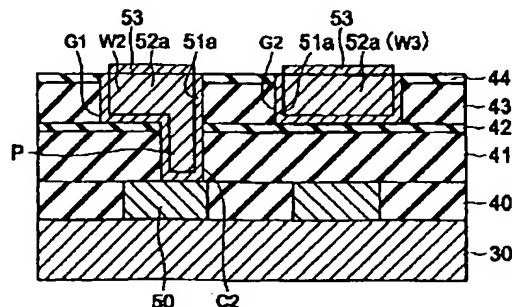
【図2】



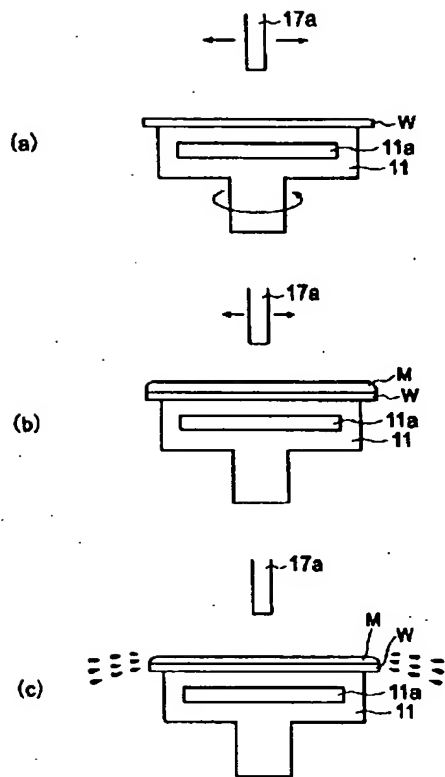
【図5】



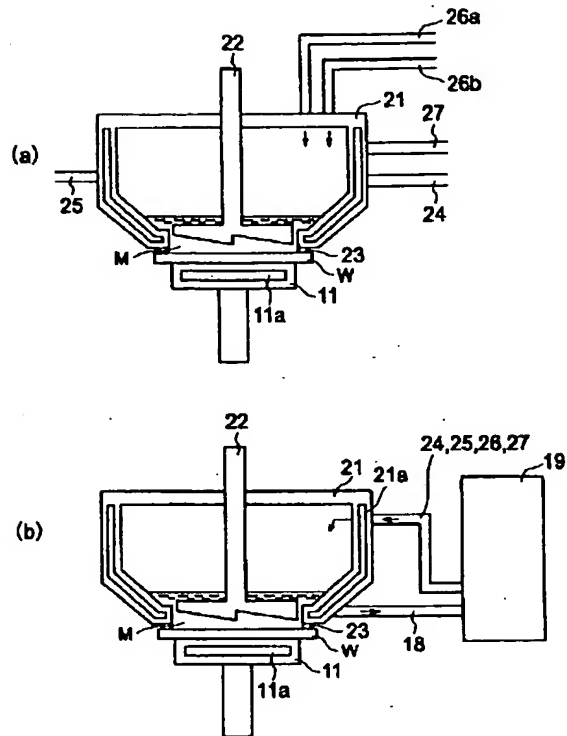
【図9】



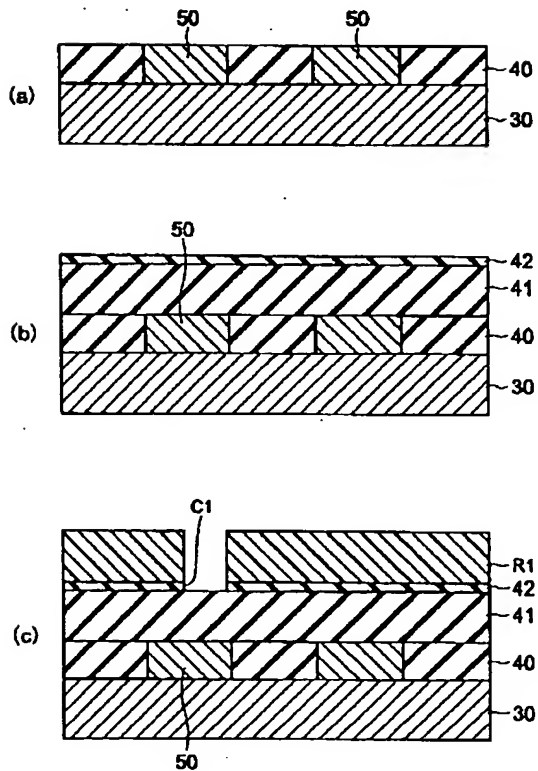
【図3】



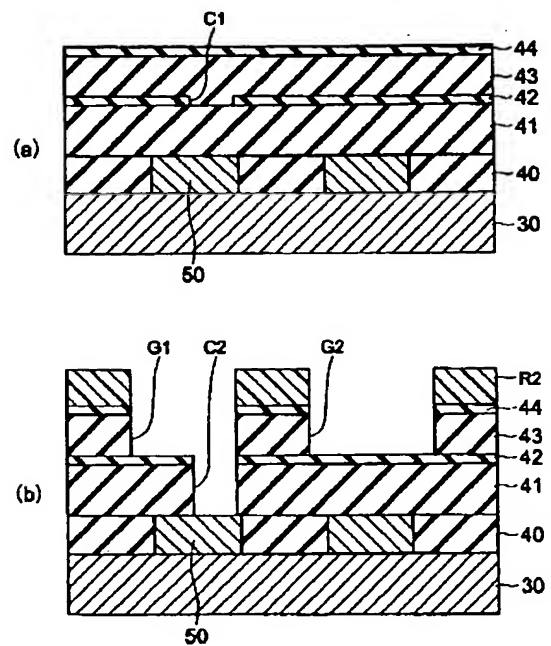
【図4】



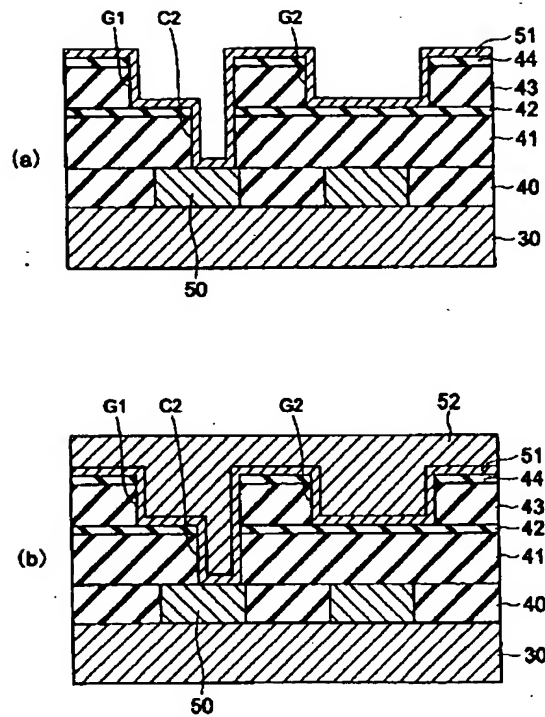
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 正敏
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 渡辺 克己
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72)発明者 萩原 宣男
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 4K022 AA05 BA06 BA12 BA14 BA16
BA24 BA32 BA35 CA06 CA07
DB02 DB03 DB05 DB06 DB17
DB18 EA02
4M104 AA01 BB01 BB04 BB05 BB07
BB18 CC01 DD08 DD16 DD17
DD22 DD28 DD52 DD53 DD65
DD72 DD75 EE12 EE15 EE17
FF17 FF22 GG09 GG14 GG15
GG16 HH14
5F033 HH04 HH07 HH11 HH15 HH19
JJ04 JJ07 JJ11 JJ15 JJ19
KK01 KK04 KK11 KK19 MM01
MM02 MM05 MM12 MM13 NN06
NN07 PP27 PP28 QQ13 QQ23
QQ25 QQ31 QQ37 QQ48 RR04
RR06 SS11 XX03 XX04

BEST AVAILABLE COPY